

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DURCISSEMENT
PAR PRÉCIPITATION DANS DES ACIERS
AU MANGANÈSE FERRITO-MARTENSITIQUES ET MARTENSITIQUES
CONTENANT DU SILICIUM ET DU TITANE**

THÈSE

présentée devant l'Université de Nancy I
pour obtenir le titre de
DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
(Mention Métallurgie)

par

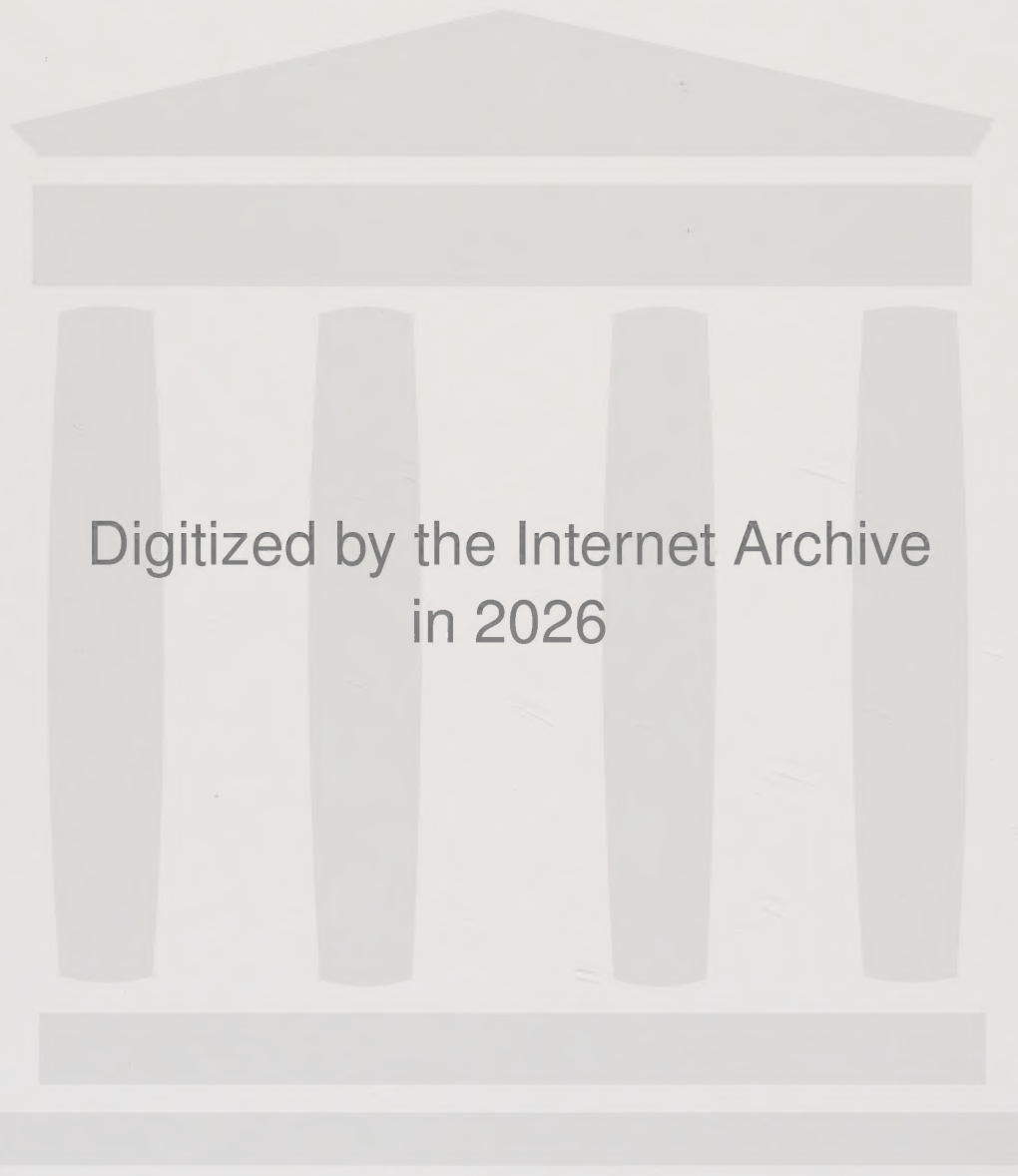
Joël MARANDEL

soutenue publiquement le 20 Mars 1975, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Professeur R. FAIVRE *Président*

Messieurs les Professeurs J. BOLFA	}	. . . <i>Examineurs</i>
M. GANTOIS		
Messieurs B. SCHMITT		
B. THOMAS		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555015_0009

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DURCISSEMENT
PAR PRÉCIPITATION DANS DES ACIERS
AU MANGANÈSE FERRITO-MARTENSITIQUES ET MARTENSITIQUES
CONTENANT DU SILICIUM ET DU TITANE**

THÈSE

présentée devant l'Université de Nancy I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

(Mention Métallurgie)

par

Joël MARANDEL

soutenue publiquement le 20 Mars 1975, devant la Commission d'Examen

JURY :

Monsieur le Professeur R. FAIVRE *Président*

Messieurs les Professeurs J. BOLFA

M. GANTOIS

Messieurs B. SCHMITT

B. THOMAS

} . . . *Examineurs*

À MES PARENTS

A MES PARENTS

Je vous envoie ce livre avec une pensée de tendresse et de reconnaissance. C'est un livre qui vous parle, un livre qui vous aime, un livre qui vous comprend. C'est un livre qui vous dit : "Je suis là, je suis avec vous, je suis pour vous."

Je vous envoie ce livre avec une pensée de tendresse et de reconnaissance. C'est un livre qui vous parle, un livre qui vous aime, un livre qui vous comprend. C'est un livre qui vous dit : "Je suis là, je suis avec vous, je suis pour vous."

Je vous envoie ce livre avec une pensée de tendresse et de reconnaissance. C'est un livre qui vous parle, un livre qui vous aime, un livre qui vous comprend. C'est un livre qui vous dit : "Je suis là, je suis avec vous, je suis pour vous."

Je vous envoie ce livre avec une pensée de tendresse et de reconnaissance. C'est un livre qui vous parle, un livre qui vous aime, un livre qui vous comprend. C'est un livre qui vous dit : "Je suis là, je suis avec vous, je suis pour vous."

Je vous envoie ce livre avec une pensée de tendresse et de reconnaissance. C'est un livre qui vous parle, un livre qui vous aime, un livre qui vous comprend. C'est un livre qui vous dit : "Je suis là, je suis avec vous, je suis pour vous."

A MA FEMME

Je vous envoie ce livre avec une pensée de tendresse et de reconnaissance. C'est un livre qui vous parle, un livre qui vous aime, un livre qui vous comprend. C'est un livre qui vous dit : "Je suis là, je suis avec vous, je suis pour vous."

Avant - Propos

-o0o-

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Génie Métallurgique de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur René FAIVRE pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider notre Jury de Thèse.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur Michel GANTOIS, Maître de Conférences, Directeur du Laboratoire de Génie Métallurgique, qui a dirigé notre travail en nous faisant bénéficier de son expérience et de sa compétence.

Nous remercions Monsieur le Professeur G. CHAUDRON, Membre de l'Institut, qui a accepté de présenter à l'Académie des Sciences des notes relatives à notre travail.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur J. BOLFA, Professeur à l'Université de Nancy I, et à Monsieur B.J. THOMAS, Ingénieur de Recherches à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française qui ont accepté, avec une grande amabilité, d'examiner notre travail et de faire partie de notre Jury de Thèse.

Nous remercions profondément Monsieur Bernard SCHMITT qui a suivi chaque jour notre travail et Monsieur Henri MICHEL dont l'aide et les conseils efficaces ont permis de mener à bien cette étude.

Nous exprimons enfin nos remerciements à tous nos camarades du laboratoire pour le soutien amical qu'ils nous ont apporté, ainsi qu'à Mesdames E. SCHMITT, M. SPIESS et Messieurs B. COLLERET et B. BOREUX pour leur participation à la mise en forme de ce mémoire.

0 0

0

Table des Matières

-o0o-

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : <i>METHODES EXPERIMENTALES</i>	4
I.1 - ELABORATION DES ALLIAGES	4
I.1.1 - Matériaux utilisés	4
I.1.2 - Alliages biphasés ferrito-martensitiques	5
I.1.3 - Alliages monophasés martensitiques	5
I.2 - MISE EN FORME DES ECHANTILLONS ET ANALYSE	6
I.3 - TRAITEMENTS THERMIQUES	6
I.4 - TECHNIQUES GENERALES D'OBSERVATION ET D'ETUDE DES PROPRIETES DES ALLIAGES	7
I.4.1 - Microscopie optique	7
I.4.2 - Microscopie électronique sur lames minces	8
I.4.3 - Microscopie électronique à balayage	8
I.4.4 - Analyse ponctuelle à la microsonde de Castaing	8
I.4.5 - Diffraction des rayons X	9
I.4.6 - Essais de dureté et de microdureté	9
I.4.7 - Dilatométrie	10
I.4.8 - Essais mécaniques	11
<u>CHAPITRE II</u> : <i>PRECIPITATION ET DURCISSEMENT AU COURS DU REVENU DANS LES ALLIAGES FERRITO-MARTENSITIQUES Fe-Cr-Mn-Si-Ti ET MARTEN- SITIQUES Fe-Mn-Si-Ti</i>	12
II.1 - ALLIAGES FERRITO-MARTENSITIQUES Fe-Cr-Mn-Si-Ti	12

II.1.1 - Introduction	12
II.1.2 - Influence du manganèse sur les morphologies des alliages dans l'état trempé	14
II.1.3 - Durcissement des alliages au cours du revenu	19
II.1.4 - Morphologie et structure des phases précipitées	23
II.1.5 - Essais mécaniques	27
II.1.6 - Conclusion	28
II.2 - ALLIAGES MARTENSITIQUES Fe-Mn-Si-Ti	30
II.2.1 - Introduction	30
II.2.2 - Mise au point d'une nuance entièrement martensitique	31
II.2.3 - Alliages martensitiques sans chrome	33
II.2.4 - Durcissement de l'alliage martensitique	37
II.2.5 - Morphologie des précipités	39
II.2.6 - Essais mécaniques	39
II.2.7 - Conclusion	45
 <u>CHAPITRE III : LES PHASES INTERMETALLIQUES DES ALLIAGES FERRITO-MARTEN-</u> <u>SITIQUES Fe-Cr-Mn-Si-Ti ET MARTENSITIQUES Fe-Mn-Si-Ti .</u>	
III.1 - INTRODUCTION	47
III.2 - LA PHASE INTERMETALLIQUE ISOMORPHE DE Fe ₃ Si	48
III.2.1 - Structure cristallographique	48
III.2.2 - Mise en évidence et conditions de formation	49
III.2.3 - Composition chimique	50
III.3 - LA PHASE INTERMETALLIQUE ISOMORPHE DE Fe ₂ Ti	52
III.3.1 - Structure cristallographique	52
III.3.2 - Conditions de formation et identification	54
III.3.3 - Composition chimique	54
III.3.3.1 - Substitution d'un élément	55
III.3.3.1.1 - Substitution en silicium (alliage I - Tableau VII) ...	55
III.3.3.1.2 - Substitution en manganèse (alliages B, C F et G).....	57
III.3.3.1.3 - Substitution en chrome (alliage J)	62

III.3.3.2 - Substitution de deux éléments	64
III.3.3.2.1 - Substitution en silicium et en manganèse (alliages D, E et H)	64
III.3.3.2.2 - Substitution en silicium et en chrome (alliage M)	69
III.3.3.2.3 - Substitution en manganèse et en chrome (alliage K)	70
III.3.3.3 - Substitution de trois éléments - silicium, chrome et manganèse (Alliage L)	71
III.4 - LA PHASE /	72
III.4.1 - Structure cristallographique	72
III.4.2 - Conditions de formation et identification	73
III.4.3 - Composition chimique	74
III.5 - CONCLUSION	76
<u>CHAPITRE IV : LES MECANISMES DE TRANSFORMATION</u>	79
IV.1 - INTRODUCTION	79
IV.2 - TRAITEMENT DE MISE EN SOLUTION A HAUTE TEMPERATURE	79
IV.3 - LA TREMPE	81
IV.4 - LE REVENU	81
IV.4.1 - Précipitation métastable	81
IV.4.2 - Transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ au chauffage	82
IV.4.2.1 - Les alliages biphasés Fe-Cr-Mn-Si-Ti	84
IV.4.2.2 - Les alliages martensitiques sans chrome Fe-Mn-Ti-Si	85
IV.4.2.3 - Comparaison des deux types d'alliages	85
IV.4.3 - Transformation $\alpha \rightarrow \gamma + X$ au chauffage	87
IV.4.4 - Transformation de l'austénite de revenu en marten- site ε	85

IV.5 - SEQUENCES DES TRANSFORMATIONS DE PHASES DANS LES ALLIAGES ..	97
IV.5.1 - Les alliages ferrito-martensitiques au chrome	102
IV.5.2 - Les alliages martensitiques sans chrome	106
IV.6 - CONCLUSION	111
CONCLUSIONS GENERALES	115

0 0
0

Introduction

-oOo-

L'amélioration des propriétés mécaniques des alliages industriels est depuis longtemps un vaste champ de recherches. Depuis une vingtaine d'années, d'énormes progrès ont été réalisés dans ce sens et, plus particulièrement, la mise au point d'alliages ferreux à hautes propriétés mécaniques, tels que les aciers maraging, constitue une étape importante de l'évolution de la science des matériaux.

Ces nouvelles formules d'alliages, dans lesquelles le nickel tient une place prépondérante, sont malheureusement fort onéreuses et leur emploi est limité aux techniques de pointe.

Depuis quelques années, la recherche s'est orientée vers la mise au point de formules intermédiaires dans lesquelles une amélioration plus modeste des propriétés mécaniques ne s'accompagne que d'une augmentation modérée du prix de revient.

Notre travail relève de ce point de vue et les alliages ferreux que nous avons étudiés sont constitués surtout d'éléments dont l'utilisation est économiquement intéressante. L'amélioration des propriétés mécaniques est obtenue soit uniquement par une précipitation, soit à la fois par transformation martensitique et précipitation.

Dans les alliages fer-titane, la solubilité maximale du titane, élément alphasène, dans le fer α est voisine de 9 at. %. Au-delà de cette teneur, apparaît un composé intermétallique de formule Fe_2Ti , isomorphe de la phase de Laves MgZn_2 .

Dès 1931, WASMUHT⁽¹⁾ a fait les premières recherches sur le durcissement par précipitation dans les alliages fer-titane riches en fer.

SPEICH⁽²⁾ aux Etats-Unis d'Amérique et HENON⁽³⁾ en France ont montré qu'au cours du revenu d'une solution solide sursaturée de titane dans le fer, le composé défini Fe_2Ti apparaît en relation d'orientation avec la matrice. Ils ont étudié l'influence de la composition et de la température sur la cinétique de la précipitation de cette phase ainsi que l'influence de la taille et de la distribution des précipités sur le durcissement de ces alliages. L'addition de silicium aux alliages fer-titane a permis à HENON⁽³⁾ de différencier les mécanismes de précipitation qui interviennent soit dans les alliages binaires fer-titane, soit dans les alliages ternaires fer-titane-silicium :

- dans les premiers, le durcissement au cours du revenu résulte d'un seul mode de précipitation,
- dans les seconds, le durcissement, beaucoup plus important, est provoqué par l'apparition d'une phase métastable qui, au cours du survieillissement de l'alliage, disparaît au profit de la phase d'équilibre du type Fe_2Ti .

Au Laboratoire, MICHEL⁽⁴⁾ a utilisé cette propriété du silicium allié au titane pour obtenir le durcissement structural d'aciers ferritiques au chrome. Il a montré que deux régimes de précipitation apparaissent suivant la température de revenu de la solution solide sursaturée :

- Au-dessus de 900°C , la phase d'équilibre isomorphe de Fe_2Ti précipite directement sous forme de plaquettes, de morphologies variées, en relation d'orientation avec la matrice. La germination de cette phase est hétérogène.
- En-dessous de 900°C , une phase transitoire métastable précipite de façon homogène dans toute la matrice avant que n'apparaisse la phase de Laves Fe_2Ti . La phase métastable est cubique à faces centrées, isomorphe de Fe_3Si ; son paramètre est double de celui de la matrice. Elle apparaît sous la forme de sphérules en cohérence

pratiquement parfaite avec le réseau de la matrice lorsque la température de revenu est inférieure à 700°C. Aux températures comprises entre 900°C et 700°C, la phase métastable apparaît sous forme de particules cuboïdales.

JACK et HONEYCOMBE⁽⁵⁾ ont montré que le précipité métastable qui se forme au cours du revenu au-dessus de 800°C d'un alliage Fe-1,75 at.% de Ti et 7 at.% de Si est métastable, de structure cubique à faces centrées L_{21} et de composition Fe_2TiSi (alliage d'HEUSLER).

Les alliages de MICHEL⁽⁴⁾, à forte teneur en chrome, peuvent être classés dans la catégorie des aciers inoxydables ferritiques. Leurs propriétés mécaniques sont surtout intéressantes lorsque les alliages sont survieillis, c'est-à-dire lorsque le maximum de dureté est dépassé. Dans ce cas, le matériau allie à une haute limite élastique une ductilité moyenne. Cette dernière propriété est malheureusement fonction de la taille du grain ferritique. Il semble difficile, dans ces alliages, d'éviter le grossissement de grain au cours des traitements thermiques à haute température.

Le but de notre travail est de remédier à ce grossissement de grain par addition d'un élément d'alliage susceptible de modifier la structure de haute température des aciers, de telle sorte qu'elle soit austéno-ferritique ou entièrement austénitique avant la trempe.

Nous avons choisi le manganèse, élément gammagène économiquement intéressant pour une application industrielle éventuelle.

Après l'exposé, dans le premier chapitre, des méthodes expérimentales que nous avons utilisées au cours de notre étude, la précipitation et le durcissement au cours du revenu dans les alliages biphasés Fe-Cr-Mn-Si-Ti et dans les alliages martensitiques de type maraging Fe-Mn-Si-Ti constituent le deuxième chapitre de notre travail. Le chapitre III est consacré à une étude plus approfondie des différentes phases intermétalliques rencontrées dans les alliages. Enfin, dans le dernier chapitre, nous précisons les mécanismes des différentes transformations qui se manifestent souvent, aussi bien dans les alliages biphasés ferrito- martensitiques que dans les alliages entièrement martensitiques.

CHAPITRE I

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

-oOo-

I.1 - ELABORATION DES ALLIAGES

I.1.1. - MATERIAUX UTILISES

Les alliages ont été élaborés à partir des matériaux suivants :

- fer électrolytique : 99,99 %

impuretés : O₂ 500 ppm

N₂ 100 ppm

P < 40 ppm

C ≤ 60 ppm

Si ≤ 50 ppm

H₂ < 60 ppm

- chrome : 99,99 %

- manganèse électrolytique : 99,9 %

- silicium : soit sous forme pulvérulente à 99,99 % pour les petits lingots, soit sous forme de ferro-silicium de composition : Si = 75 % ; Al = 1,62 % ; C = 0,12 % ; Fe = balance ; pour les lingots plus importants.

- titane en tournure à 99,99 %

I.1.2. - ALLIAGES BIPHASES FERRITO - MARTENSITIQUES

La préparation de lingotins de 30 g à 60 g au four à arc à électrode non consommable sous une pression partielle d'argon a permis de situer les compositions propres aux structures ferrito-martensitiques. Pour ces alliages, le fer électrolytique a été refondu au four à bombardement électronique Heraeus afin d'éliminer une bonne partie des gaz dissous (surtout O_2).

Les lingots de 1 à 3 Kg, nécessaires à la préparation des éprouvettes d'essais mécaniques, ont été élaborés au four à induction Balzers sous une pression partielle d'argon, puis coulés en lingotins parallélépipédiques de $20 \times 30 \text{ mm}^2$ de section. Dans ce cas, le fer électrolytique a été utilisé sans refusion. Son dégazage a été réalisé au cours de l'élaboration, avant l'addition des éléments d'alliages les plus volatils.

I.1.3. - ALLIAGES MONOPHASES MARTENSITIQUES

Les essais préliminaires indispensables à la mise au point d'une composition conduisant à la structure martensitique ont été effectués à l'aide de lingotins de 30 à 60 g fondus au four à induction horizontal sous balayage d'hélium. Le fer électrolytique a été également refondu au four à bombardement électronique.

Un lingot de 5 Kg a été élaboré au four Balzers sous pression partielle d'argon et coulé en lingotins de $30 \times 40 \text{ mm}^2$ de section. Il a été préparé à partir de fer électrolytique non refondu.

L'utilisation de ferro-silicium entraîne dans le lingot la présence de 450 ppm d'aluminium et de 35 ppm de carbone. Ces faibles teneurs n'ont pas d'incidences observables sur les propriétés de l'alliage.

L'analyse chimique des alliages donne des taux d'oxygène $\leq 180 \text{ ppm}$, d'azote $\leq 10 \text{ ppm}$ et de carbone $\leq 300 \text{ ppm}$.

I.2 - MISE EN FORME DES ECHANTILLONS ET ANALYSE

Les lingots de 1 à 5 kg préparés au four Balzers ont été laminés à chaud à la Société Nouvelle des Aciéries de Pompey. Ce laminage, dont la température initiale était de 1200°C, a été limité à une réduction d'épaisseur d'environ 50 %.

Les lingots ont été découpés en échantillons destinés aux différentes techniques expérimentales :

- plaquettes de 10 mm d'épaisseur pour la microscopie optique, l'analyse radiocristallographique, les essais de dureté et pour la microscopie électronique,
- ébauches d'éprouvettes d'essais mécaniques,
- éprouvettes de dilatométrie.

Les analyses chimiques classiques ont été effectuées au Laboratoire du Centre de Recherches des Aciéries de Pompey.

Les analyses ponctuelles des différentes phases en présence dans les essais ont été faites à l'aide d'une microsonde de Castaing.

I.3 - TRAITEMENTS THERMIQUES

Les traitements de mise en solution ont été réalisés dans un four vertical sous un vide de 10^{-5} torr. Ce four est chauffé par une résistance en crusilite permettant d'atteindre 1300°C. Un calorifugeage important assure une bonne stabilité de la température. Le four est muni d'un dispositif permettant d'effectuer une trempe à l'eau en fin de traitement. Tous les échantillons - plaquettes, ébauches d'éprouvettes et lingotins pour lesquels le traitement joue également un rôle d'homogénéisation - sont soumis à ce traitement suivant l'une de ces trois variantes :

2 h à 1150°C

1 h à 1200°C

1/2 h à 1300°C

Les traitements de revenu consécutifs à la trempe sont effectués soit dans des bains de métaux fondus, soit dans un four vertical balayé à l'argon et régulé. Dans ce dernier cas, pour les temps de revenu très longs (plus de 1000 heures), la température de traitement ne s'écarte pas plus de 5°C de la valeur moyenne.

I.4 - TECHNIQUES GENERALES D'OBSERVATION ET D'ETUDE DES PROPRIETES DES ALLIAGES

I.4.1. - MICROSCOPIE OPTIQUE

Après un polissage mécanique sous eau avec des papiers abrasifs de plus en plus fins allant jusqu'à la granulométrie 600, les échantillons sont polis sur feutres chargés de pâte diamant (6 µm et 3 µm).

Pour les alliages biphasés auxquels la présence de chrome confère un caractère inoxydable, le nital est inapte à l'attaque métallographique ; nous lui avons substitué une solution fluonitrique :

HNO ₃		5 cc
HF		3 cc
Eau distillée		92 cc

Ce réactif révèle parfaitement la structure après une attaque de 5 à 10 secondes environ.

Les alliages martensitiques exempts de chrome sont attaqués par le nital classique : HNO₃..... 3 cc ; éthanol 97 cc

La durée de l'attaque comprise entre 10 et 30 secondes varie selon les taux d'éléments d'alliages des échantillons et selon le temps de vieillissement.

I.4.2. - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE SUR LAMES MINCES

Des plaquettes de 1 mm d'épaisseur sont découpées dans les échantillons après chaque traitement. Elles sont alors amincies mécaniquement jusqu'à une épaisseur comprise entre 0,01 mm et 0,02 mm, puis électrolytiquement sous une tension de 17 V dans une solution à 5 % d'acide perchlorique de l'éther monobuthylique de l'éthylèneglycol. La température de l'électrolyte est maintenue à 15°C.

Les lames ainsi préparées ont été observées au microscope électronique Philips EM 300 muni d'un décontaminateur à azote liquide et d'une platine orientable. La tension d'accélération des électrons est de 100 KV.

I.4.3. - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour l'examen direct des surfaces de rupture des éprouvettes de traction.

L'appareil utilisé, JEOL JSM U32, comporte une gamme continue de grandissement de vingt à plusieurs dizaines de mille.

Seuls les électrons secondaires ont été utilisés pour former les images des "faciès" de rupture.

Ce microscope, dont la résolution est voisine de 200 Å et la profondeur de champ 300 fois supérieure à celle d'un microscope optique, est donc tout indiqué pour l'examen des surfaces de rupture dont le relief est parfois très accusé.

I.4.4. - ANALYSE PONCTUELLE A LA MICROSONDE DE CASTAING

Les échantillons utilisés pour l'analyse à la microsonde de Castaing sont polis mécaniquement jusqu'à la pâte diamant de 3 µm. Un soin particulier

a été apporté dans la préparation de ces échantillons pour lesquels, un défaut de planéité peut entraîner des erreurs importantes dans les dosages ponctuels.

La microsonde utilisée MS 46 CAMECA permet l'analyse quantitative ponctuelle, l'analyse semi-quantitative par balayage et l'obtention d'images X.

Les résultats des analyses quantitatives ponctuelles sont corrigés par la méthode ZAF programmée sur ordinateur lorsque les compositions analysées contiennent plus de deux éléments.

I.4.5. - DIFFRACTION DES RAYONS X

L'identification des phases dans les alliages massifs par diffraction des rayons X est réalisée par un montage en réflexion sur un goniomètre à compteur associé à un monochromateur. Le rayonnement $K\alpha$ du cobalt utilisé provoque une fluorescence du manganèse que l'on élimine par un ensemble de discrimination d'impulsions. Pour les mesures précises de paramètres, nous avons utilisé une vitesse d'exploration de $1^\circ/10$ mn. On obtient une précision de 1.10^{-3}° sur le paramètre de la ferrite mesuré à l'aide de la réflexion (112).

L'identification des phases d'échantillons finement broyés (dans le cas des substitutions de phase de Laves) a été réalisée à l'aide d'une chambre photographique type Seeman Bohling montée en transmission associée à un monochromateur. La radiation $K\alpha$ du cobalt a été également utilisée dans ce cas. La précision sur les paramètres est de 2.10^{-3}° . Le porte-échantillon de cette chambre est conçu pour l'analyse radiocristallographique simultanée de quatre substances. Ainsi, ce dispositif permet de superposer à titre d'étalon les réflexions de NaCl anhydre à celles des substances analysées.

I.4.6. - ESSAIS DE DURETE ET DE MICRODURETE

Les mesures de dureté Vickers ont été effectuées sous charge de 30 Kg. Chaque point représenté sur les courbes est la moyenne d'une dizaine de

mesures effectuées après chaque traitement thermique. L'écart moyen est de 5 Kg/mm^2 .

Les essais de microdureté ont été effectués sous une charge de 45 g au microduromètre Reichert. Les points portés sur les courbes représentent la moyenne d'une dizaine d'essais dont la dispersion est de l'ordre de 15 Kg/mm^2 .

I.4.7. - DILATOMETRIE

Quelques courbes de dilatométrie différentielle ont été obtenues à l'aide de l'appareil type Chevenard. Les éprouvettes utilisées ont 65 mm de long et 4 mm de diamètre. L'éprouvette témoin, de mêmes dimensions, est en Pyros 56.

Nous avons utilisé une vitesse de chauffe de $23^\circ 5/\text{mn}$ et des vitesses de refroidissement de $9^\circ 5/\text{mn}$, $60^\circ/\text{mn}$ et $100^\circ/\text{mn}$.

Nous avons suivi le revenu isotherme des alliages à l'aide d'un dilatomètre à capteur de déplacement. Il est composé d'un pont de mesure d'onde porteuse associé à un capteur de déplacement inductif. L'ensemble permet des mesures allant de 0,1 à 1000 micromètres. L'enregistrement des dilatations en fonction du temps se fait au moyen d'un galvanomètre à suiveur de spot.

L'éprouvette dilatométrique, dont la longueur utile est de 25 mm, repose sur un support fixe de silice en forme de U soudé à l'araldite sur une pièce en laiton refroidie par une circulation d'eau ; on évite ainsi les dilatations parasites dues aux variations de température. Le capteur de déplacement, en contact avec une tige de silice creuse dans laquelle s'encastre la partie supérieure de l'éprouvette, transmet les variations de longueur de l'échantillon au pont de mesure.

Des creusets remplis de bains de plomb, chauffés électriquement, sont placés sur des supports mobiles. Ils peuvent être amenés rapidement au contact de l'échantillon. La température des bains est réglée à $\pm 5^\circ\text{C}$ pendant la durée de l'expérience.

I.4.8. - ESSAIS MECANQUES

Les essais de traction ont été réalisés à la température de 20°C, sur des éprouvettes filetées de 4 mm de diamètre et de 29 mm de longueur utile, à l'aide de la semi-micromachine de traction Chevenard.

La finition des éprouvettes est effectuée dans l'état hypere trempé afin d'éviter les déformations que pourrait entraîner la trempe depuis les hautes températures.

CHAPITRE II

PRÉCIPITATION ET DURCISSEMENT AU COURS DU REVENU DANS LES ALLIAGES FERRITO-MARTENSITIQUES Fe-Cr-Mn-Si-Ti ET MARTENSITIQUES Fe-Mn-Si-Ti

-o0o-

II.1 - ALLIAGES FERRITO-MARTENSITIQUES Fe-Cr-Mn-Si-Ti

II.1.1. - INTRODUCTION

Le caractère alphagène du titane se manifeste dans la partie riche en fer du diagramme fer-titane publié par HANSEN⁽⁶⁾ (*figure II.1*) par la disparition complète de la phase austénitique pour des teneurs en titane supérieures à 0,76 at.%. La solubilité maximale de cet élément dans le fer α est voisine de 9 at.% à 1284°C ; lorsqu'elle est dépassée, le composé intermétallique Fe₂Ti apparaît.

Cette phase de Laves, dont le point de fusion est d'environ 1427°C, ne subit pas de transformation polymorphique. Elle est isomorphe de MgZn₂, ses paramètres dans le système hexagonal ont les valeurs suivantes :

$$a = 4,779 \text{ \AA} \quad c = 7,761 \text{ \AA} \quad c/a = 1,624$$

MICHEL⁽⁷⁾ a montré que l'addition de 16 at.% de chrome aux alliages Fe-Ti contenant respectivement 5 et 8 at.% de titane ne modifie pas les struc-

tures de trempe des alliages qui demeurent monophasés, c'est-à-dire entièrement ferritiques. Le retour à l'équilibre, par un revenu à des températures comprises entre 600°C et 1000°C, se fait par précipitation hétérogène de la phase Fe_2Ti . La précipitation de cette phase n'entraîne pas un accroissement important de dureté.

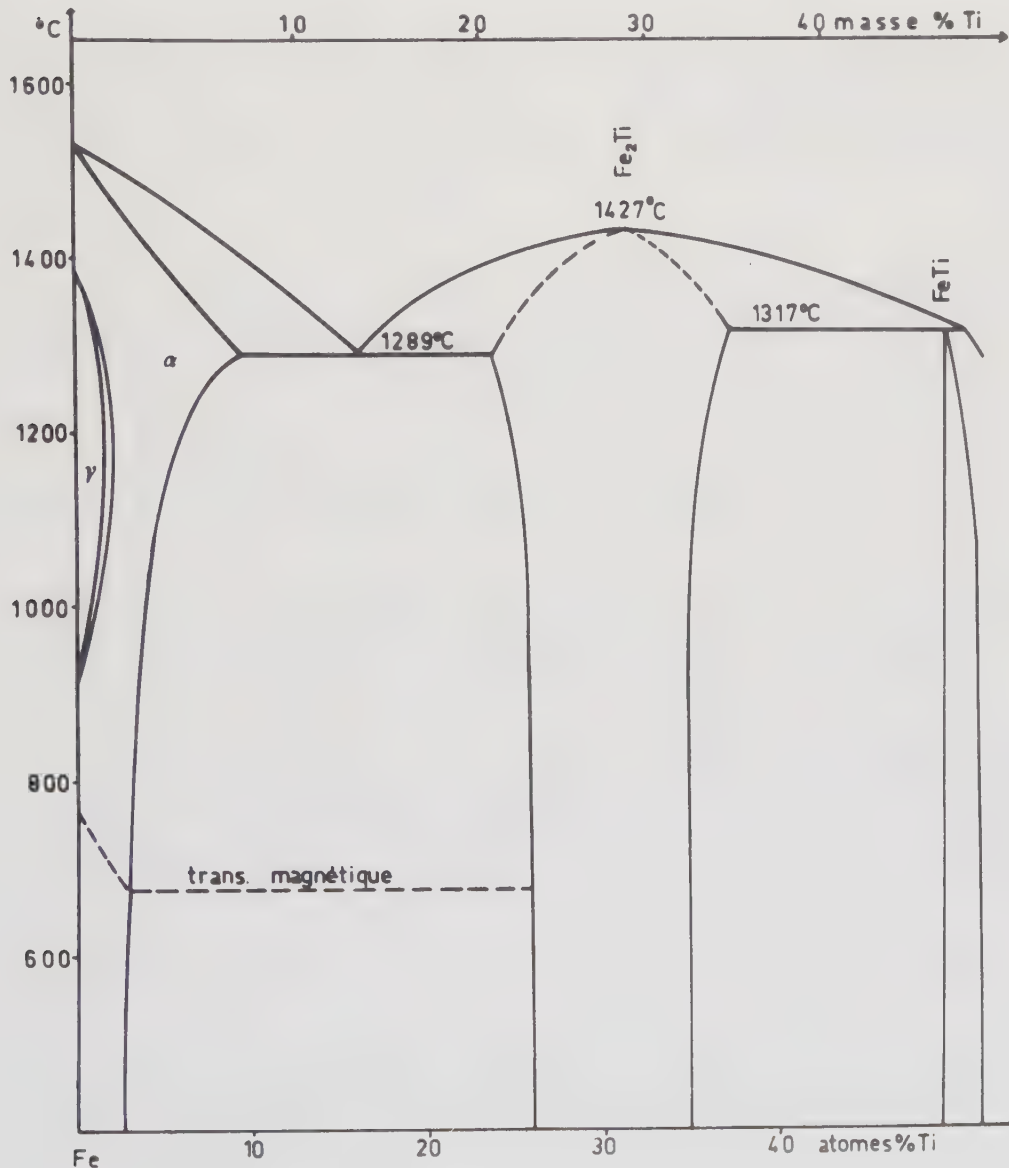


Figure II.1 : Diagramme d'équilibre des alliages fer-titane entre 0 et 50 % de fer.

Le travail de MICHEL met clairement en évidence que l'addition de silicium (2 at.%) aux alliages ferreux contenant du titane (5 at.%) et du chrome (10 at.% à 16 at.%) provoque un durcissement rapide et important au cours du revenu de l'alliage trempé à une température inférieure à 900°C. Ainsi, dans les alliages Fe-Cr-Ti, comme dans les alliages Fe-Ti, la présence de silicium, même à faible teneur, joue un rôle très actif dans le durcissement.

La précipitation développe des sphérules, en cohérence quasi-parfaite avec le réseau de la matrice, d'un composé métastable cubique à faces centrées, isomorphe de Fe_3Si dont le paramètre est double de celui de la ferrite.

Le retour à l'équilibre se fait par disparition progressive des précipités métastables au profit de la phase hexagonale Fe_2Ti qui se forme d'abord dans les joints de grains et ensuite dans toute la matrice.

Les additions de chrome, de titane et de silicium confèrent à l'alliage un caractère alphagène fortement marqué.

Ainsi, à la température de mise en solution voisine de 1200°C, les alliages monophasés ferritiques sont sensibles au grossissement de grain dont l'incidence sur les propriétés mécaniques est plutôt néfaste.

En vue de modifier la structure de haute température, une addition de manganèse fortement gammagène permet d'obtenir des alliages biphasés austéno-ferritiques conduisant, après trempe, à des structures ferrito-martensitiques.

II.1.2. - INFLUENCE DU MANGANESE SUR LES MORPHOLOGIES DES ALLIAGES DANS ----- L'ETAT TREMPE -----

La détermination de la quantité de manganèse nécessaire pour compenser plus ou moins le caractère alphagène des autres éléments nous a conduit

à effectuer une série d'essais préliminaires sur des lingotins de 30 g environ.

Pour des teneurs en chrome, silicium et titane respectivement voisines de 10 at.%, 4 at.% et 1,8 at.%, nous avons pu établir qu'un taux minimum de 12 at.% de manganèse était nécessaire pour obtenir une structure biphasée

A l'appui de ce résultat, nous avons élaboré au four Balzers une série de lingotins de 1 Kg dont les compositions atomiques et pondérales sont rassemblées dans le tableau I.

Alliage	Cr		Si		Ti		Mn		Fe	
	at.%	% pond.	at.%	% pond.	at.%	% pond.	at.%	% pond.	at.%	% pond.
1	10,1	9,7	3,9	2,0	1,8	1,6	12,2	12,3	72,0	74,4
2	9,8	9,5	4,8	2,5	1,8	1,6	14,0	14,3	69,6	72,1
3	10,1	9,7	3,9	2,0	1,1	1,0	12,2	12,4	72,7	75,0
4	9,9	9,5	3,8	2,0	0,6	0,5	13,8	14,0	71,9	74,0
5	9,5	9,4	4,8	2,5	1,8	1,6	16,6	16,6	67,3	69,9

Tableau I

L'état structural de ces alliages est très sensible à la température de mise en solution.

Le choix du traitement est guidé par la nécessité d'obtenir une structure biphasée tout en évitant la présence de la phase de Laves Fe_2Ti dans l'état trempé. Un traitement de 1/2 heure à 1300°C conduit à une structure entièrement ferritique pour tous les alliages. Un traitement plus long et à plus basse température, 1 heure à 1250°C, permet d'obtenir des pourcentages très faibles d'austénite. Pour accroître la fraction volumique austénitique à haute température, nous avons dû, pour tous les alliages, effectuer un traitement de mise en solution de 2 heures à 1150°C. Malheureusement, à cette température, la dissolution complète de la phase intermétallique Fe_2Ti est souvent impossible.

Cette phase de Laves est présente en très faible quantité dans l'austénite.

L'alliage 3 passe respectivement d'une structure entièrement ferritique, après 1/2 heure d'homogénéisation à 1300°C, à une structure biphasée contenant 65 % de ferrite et 35 % d'austénite après 2 heures d'homogénéisation à 1150°C.

Pour un même traitement thermique, soit 2 heures à 1150°C, la composition de chaque alliage est très significative de la proportion relative des phases ferritique et martensitique dans l'état trempé. Le tableau II rassemble les résultats concernant ces proportions dans les alliages ainsi traités :

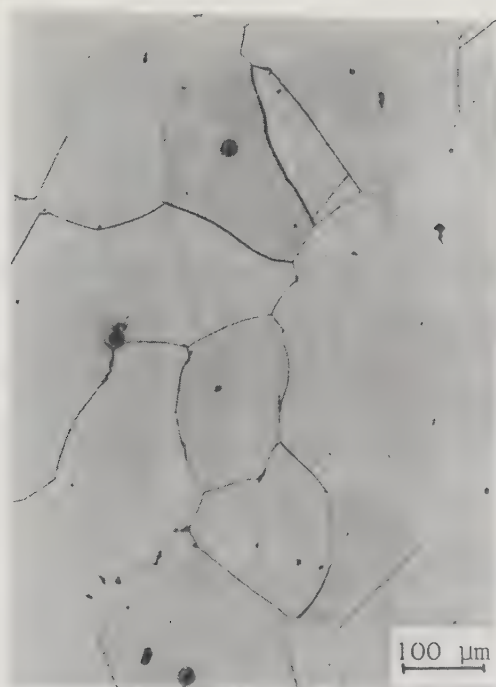
Alliages	1	2	3	4	5
ferrite α	100 %	80 %	65 %	20 %	25 %
martensite α'	0 %	20 %	35 %	80 %	75 %
phase précipitée		Fe_2Ti	Fe_2Ti	Fe_2Ti	Fe_2Ti

Tableau II

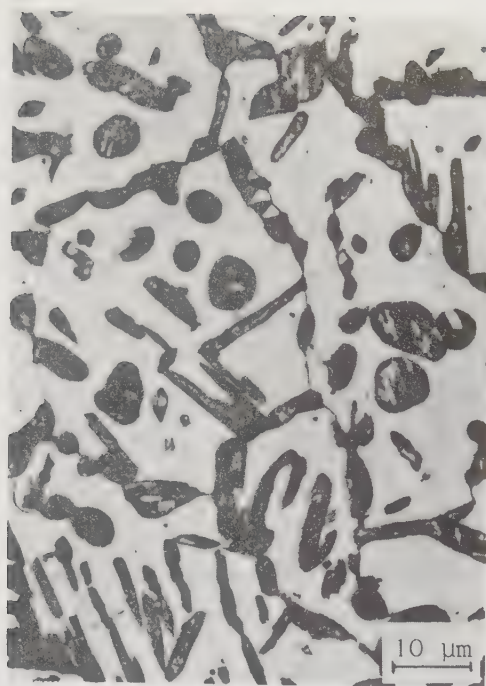
Les fractions volumiques des différentes phases en présence ont été déterminées par planimétrie sur des micrographies optiques. La *figure II.2* illustre ces résultats : la structure d'abord entièrement ferritique dans l'alliage 1 (*figure II.2.a.*) est martensitique à 35 % dans l'alliage 3 (*figure II.2.b.*) puis martensitique à 75 % dans l'alliage 5 (*figure II.2.c.*).

Les clichés de diffraction des rayons X effectués sur les échantillons de microscopie optique, aussi bien que ceux de microdiffraction des électrons obtenus sur les lames minces, ont permis de confirmer qualitativement ces résultats et de montrer en outre l'existence de la phase de Laves isomorphe de Fe_2Ti présente en faible quantité dans les plages martensitiques.

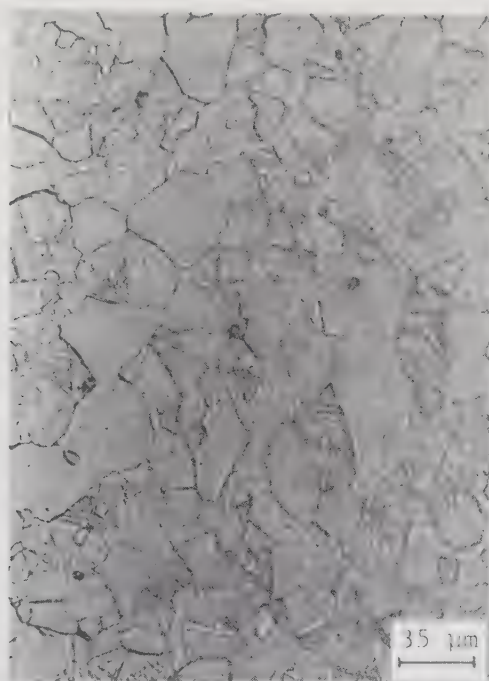
L'examen simultané des tableaux I et II indiquant la répartition



(a)



(b)



(c)

Figure II.2 : *Structure des alliages maintenus 2 h. à 1150°C et trempés à l'eau à 20°C.*

(a) alliage 1	100 % ferrite
(b) alliage 3	65 % ferrite
(c) alliage 5	25 % ferrite

des phases et leur composition permet, par comparaison des alliages 1 et 3, de mesurer l'effet fortement alphagène du titane ; une différence de 0,7 at.% sur la teneur de cet élément entre les deux alliages permet de passer de 65 % à 100 % de ferrite. Nous pouvons également apprécier l'effet gammagène du manganèse. Pour une différence de 2,6 at.% sur la teneur de cet élément entre les alliages 2 et 5, la structure évolue de 20 % à 75 % d'austénite à 1150°C.

Quel que soit l'alliage, une teneur croissante en manganèse et décroissante en titane favorise la présence d'une fraction volumique importante d'austénite à haute température.

La composition de chacune des phases (ferrite et martensite) a pu être déterminée par analyse quantitative ponctuelle à la microsonde de Castaing et les résultats pour les alliages 2, 3 et 5 sont rassemblés dans le tableau III. Nous pouvons constater que le manganèse se trouve en plus forte concentration (excès de l'ordre de 2 à 3 at.%) dans la martensite provenant de l'austénite que dans la ferrite et qu'inversement, chrome, silicium et titane sont plus abondants dans la ferrite que dans la martensite.

Alliages	at.% Cr	at.% Mn	at.% Si	at.% Ti	at.% Fe	
2	α	10,1	13,4	5,0	1,9	69,6
	α'	8,8	15,8	4,2	1,2	69,9
3	α	10,1	10,9	3,8	1,1	74,1
	α'	9,0	13,1	3,5	0,9	73,5
5	α	11,1	14,8	5,3	1,7	71,9
	α'	9,3	17,1	4,6	1,8	67,3

Tableau III

Autrement dit, d'une façon générale, la phase ferritique est plus riche en éléments alphagènes et la phase martensitique (issue de l'austénite) plus riche en élément gammagène.

La présence en faible quantité de la phase de Laves isomorphe de Fe_2Ti , que le traitement de mise en solution à 1150°C ne permet pas d'éviter, n'est pas en soi un obstacle à l'étude du durcissement au cours du revenu des alliages. Cependant, du point de vue des propriétés mécaniques, la présence de cette phase est certainement néfaste.

Pour un choix meilleur des proportions relatives des teneurs en manganèse et en titane, nous avons pu récemment obtenir une composition d'alliage telle que la dissolution du Fe_2Ti soit complète à 1150°C .

II.1.3. - DURCISSEMENT DES ALLIAGES AU COURS DU REVENU

Nous avons étudié le revenu des alliages hypertrempés à deux températures différentes, 450°C et 520°C ⁽⁸⁾

Les courbes de macrodureté Vickers, sous charge de 30 Kg (*figure II.3*), présentent toutes la même allure : le durcissement rapide et sans période d'incubation est suivi d'un adoucissement. Nous remarquons sur ces courbes que l'alliage 1 conduit au maximum de dureté le plus élevé. Les courbes de macrodureté montrent que le maximum est plus élevé lorsque l'alliage est ferritique à 100 % (ce qui correspond à l'état trempé depuis 1300°C) que lorsqu'il est biphasé, c'est-à-dire trempé depuis 1150°C (*figure II.3*).

L'influence de la température du revenu se manifeste uniquement sur la cinétique du durcissement. Que la température du revenu soit 450°C ou 520°C , la dureté maximale atteinte reste la même pour un alliage donné. Ce résultat est illustré par la *figure II.4*, l'alliage 3 atteint son maximum de dureté (460 HV_{30}) après 4 heures de revenu à 520°C ou après 128 heures de revenu à 400°C .

Les mesures de microdureté Vickers aux différentes étapes du revenu à 450°C de l'alliage 2, effectuées sur les deux phases, martensite et ferrite, ont permis d'établir les courbes de la *figure II.5*.

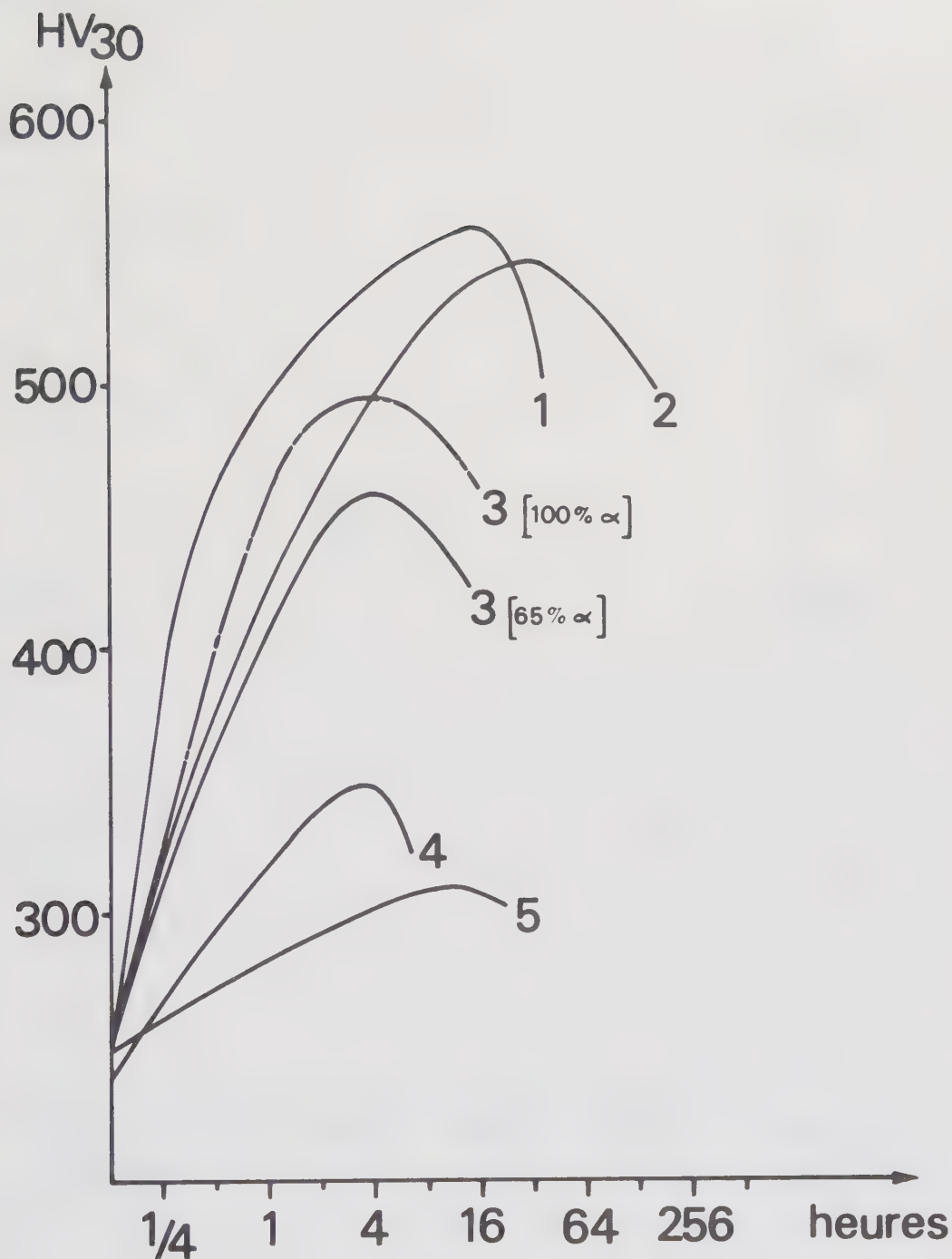


Figure II.3 : Courbes de variation de la dureté en fonction du temps de revenu à 450°C (alliages 2 et 5) ou à 520°C (alliages 1, 3, 4) des alliages trempés à l'eau à 20°C depuis 1150°C (1300°C pour l'alliage 3 - 100 % α).

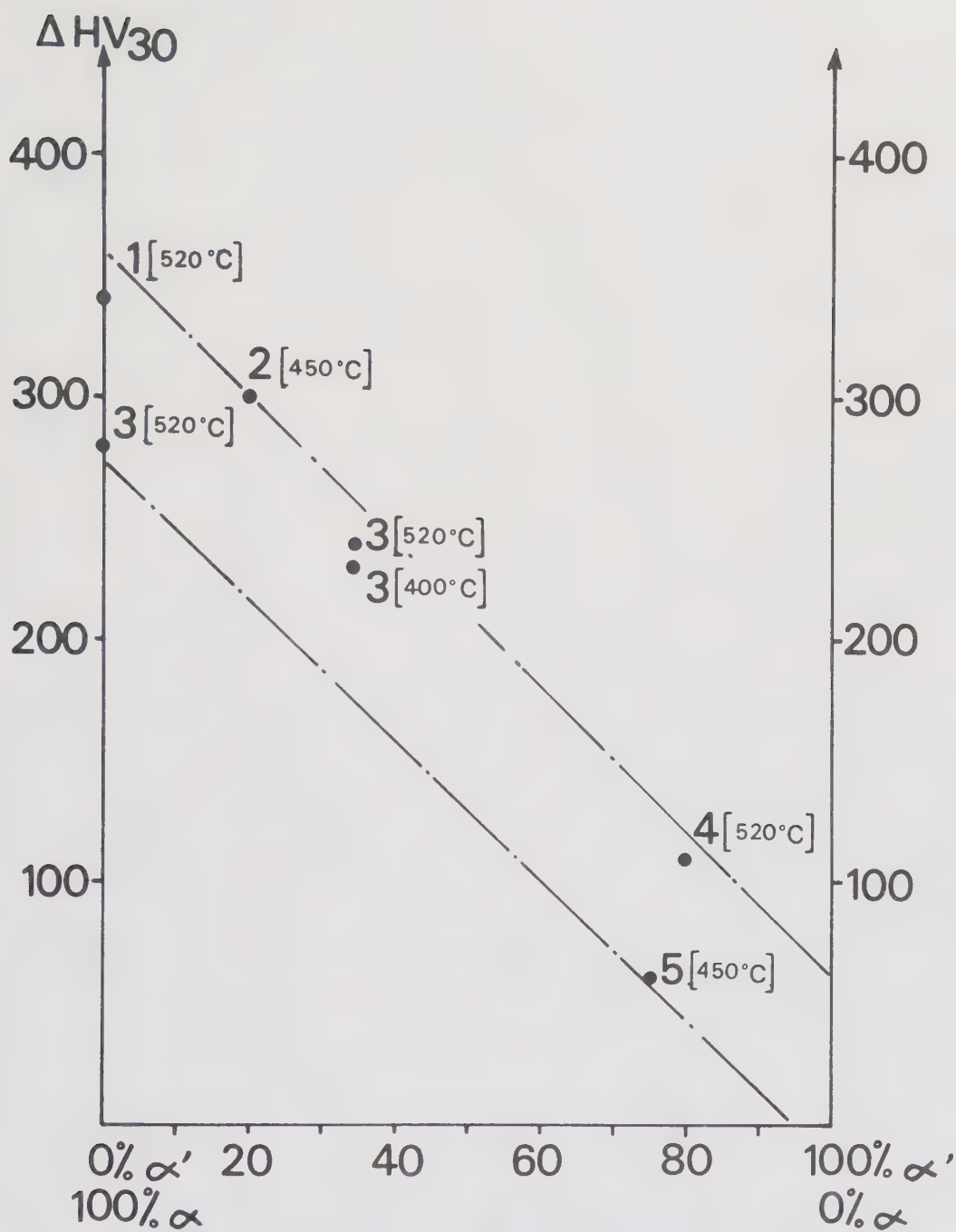


Figure II.4 : Gain de dureté (dureté maximale atteinte moins dureté de l'état trempé) en fonction de la proportion de martensite des alliages trempés (entre parenthèse, température de revenu).

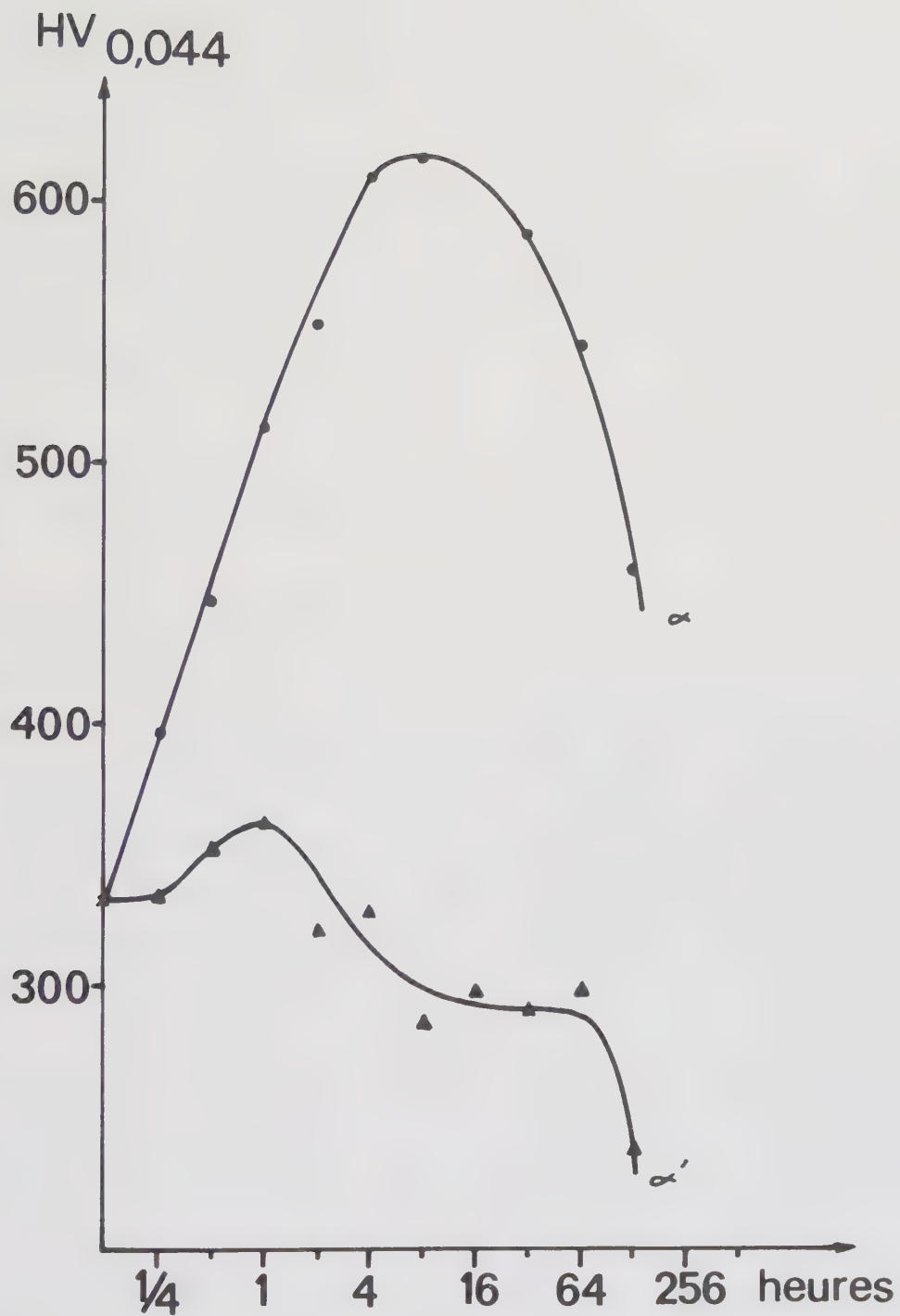


Figure II.5 : Courbe de variations de la microdureté Vickers sous charge de 44 g de la ferrite et de la martensite de l'alliage 2 au cours du revenu à 450°C.

La ferrite durcit fortement sans période d'incubation alors que la martensite, après un durcissement faible et bref, s'adoucit rapidement pour atteindre un niveau de dureté nettement inférieur à sa dureté initiale dans l'état trempé.

Il apparaît ainsi clairement que dans les alliages biphasés ferrito-martensitiques, c'est la ferrite seule qui est responsable du durcissement de l'alliage au cours du revenu. Le maximum de dureté de l'alliage sera d'autant plus élevé que la proportion de ferrite présente dans l'alliage sera plus importante (*figure II.4*).

II.1.4. - MORPHOLOGIE ET STRUCTURE DES PHASES PRECIPITEES

Comme nous l'avons déjà observé sur les courbes de microdureté, les deux phases, martensite et ferrite, des alliages Fe-Cr-Mn-Si-Ti biphasés se comportent différemment au cours du revenu.

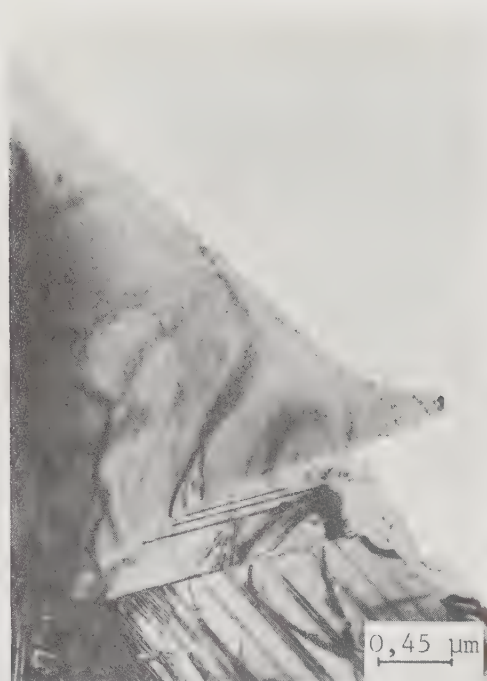
La ferrite est le siège d'une précipitation métastable d'un composé isomorphe de Fe_3Si . La *figure II.6.a* représente le cliché de microdiffraction électronique d'un cristal de ferrite observé sur une lame mince de l'alliage 5, revenu 16 heures à 450°C, et dont la micrographie en fond noir obtenue sur les taches de surstructure, (*figure II.6.c*) met en évidence les précipités sphériques visibles également en fond clair (*figure II.6.b*).

La martensite se transforme en austénite au cours du revenu, ce qui court-circuite la précipitation métastable. Cette instabilité de la martensite, assez surprenante à priori, s'explique par le fait que sa teneur en manganèse est notablement plus importante (2 at.%) que celle de la ferrite.

L'étude par diffraction des rayons X nous a permis de mesurer la variation du paramètre cristallin de la ferrite de ces alliages au cours du revenu. Les mesures que nous rapportons (*figure II.7*) ont été effectuées sur l'alliage 1 entièrement ferritique. La détermination du paramètre est alors facilitée par l'absence de martensite ; nous constatons sa diminution importante au cours du revenu durcissant.



(a) Diagramme de microdiffraction de la ferrite de l'alliage 5 revenu 16 h. à 450°C contenant des précipités métastables isomorphes de Fe_3Si .



(b) Micrographie en fond clair mettant en évidence les précipités isomorphes de Fe_3Si dans le cristal de ferrite.



(d) Interprétation du diagramme II.6.a. Zone de Laue $[0\bar{3}1]_\alpha$.



(c) Micrographie en fond noir de Bragg $(113)_p$ mettant en évidence les précipités isomorphes de Fe_3Si dans le cristal de ferrite.

Figure II.6

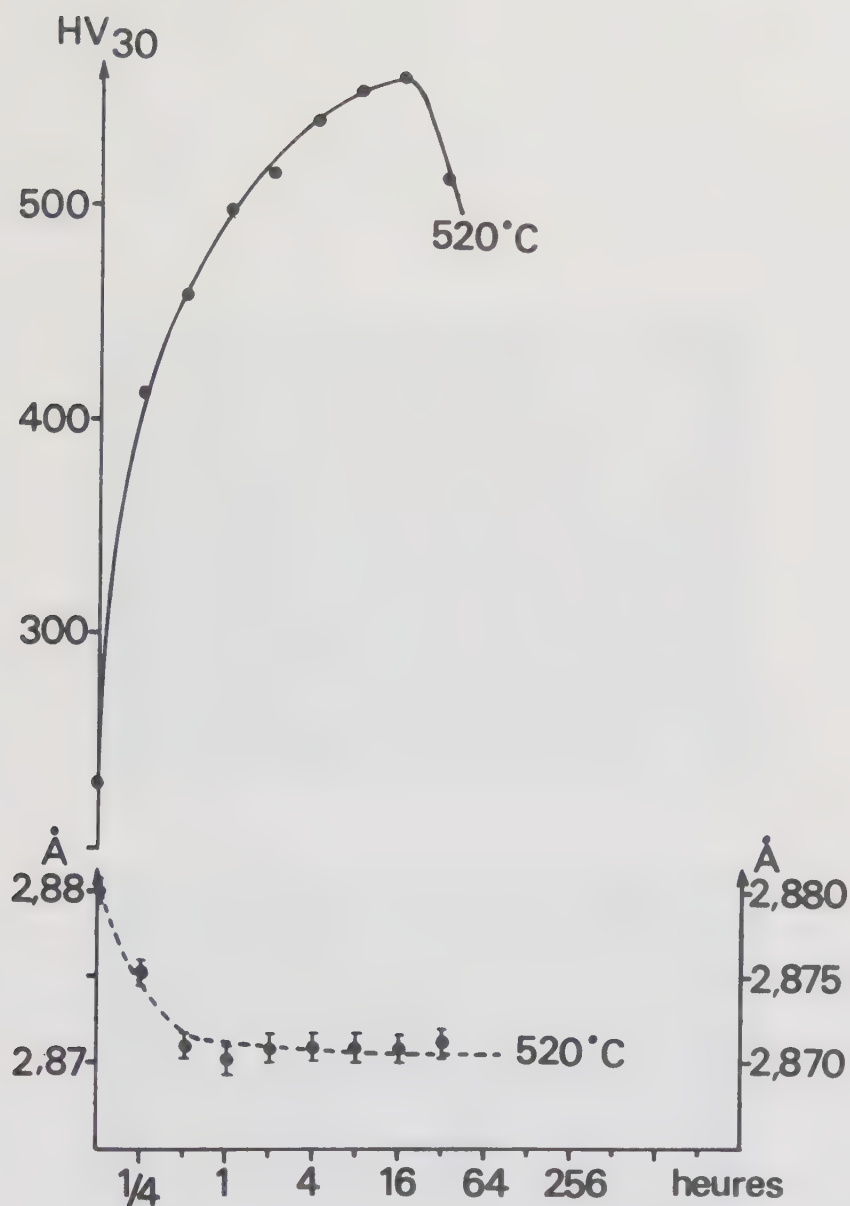


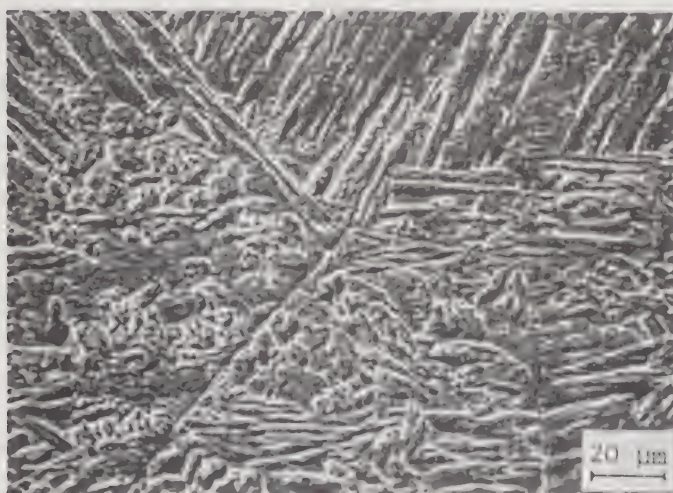
Figure II.7 : Courbes de variation de la dureté et du paramètre de la ferrite en fonction du temps de revenu à 520°C de l'alliage 1.

Lorsque le revenu est prolongé au-delà du maximum de dureté, plusieurs phénomènes apparaissent :

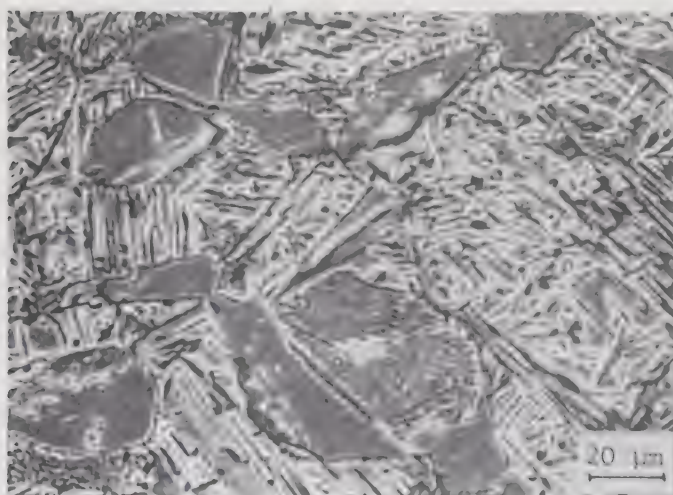
- * l'austénite issue de la martensite dès les premiers instants de revenu reste stable,

- * le retour à l'équilibre se traduit dans la ferrite par l'apparition de deux phases, une phase χ sous forme de polygones réguliers ayant tendance à se développer aux joints de grains ferritiques et l'austénite se développant dans la ferrite.

La figure II.8 montre l'aspect en microscopie à balayage de la structure de l'alliage 1 revenu 64 heures à 700°C (a) et de l'alliage 2 revenu 256 heures à 450°C (b).



(a)



(b)

Figure II.8 : Micrographies électroniques à balayage.

- (a) Structure de l'alliage 1 revenu à 700°C pendant 64 h. La ferrite est envahie d'austénite et de phase χ .
- (b) Structure de l'alliage 2 (80 % α , 20 % α') revenu 256 h. à 450°C. Présence d'austénite (feuilles aciculaires) et de phase χ (précipités polygonaux) dans la ferrite. La martensite initiale s'est transformée en austénite dans laquelle on distingue la martensite ϵ .

II.1.5. - ESSAIS MECANQUES

Quelques essais de traction ont été effectués à la semi-micro-machine de Chevenard sur des éprouvettes usinées dans l'alliage 3.

Les courbes relatives à l'alliage trempé après un maintien de 2 heures à 1150°C (*figure II.9*) traduisent un compromis satisfaisant entre les propriétés de résistance et de ductilité, avec un allongement de l'ordre de 12 %, une limite élastique de 60 Kg/mm² et une charge à la rupture de 70 Kg/mm².

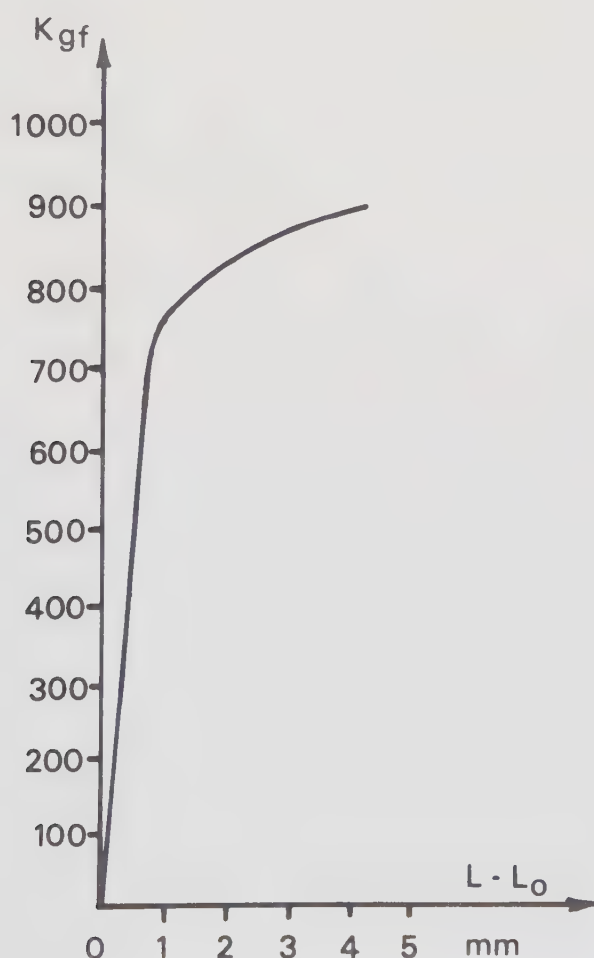


Figure II.9 : Courbe de traction de l'alliage 3 dans l'état trempé à l'eau à 20°C après un maintien de 2 heures à 1150°C.

Par contre, les courbes de traction de l'alliage revenu sont toutes caractéristiques d'un alliage fragile. Les éprouvettes se rompent au cours de la déformation élastique, même pour des revenus très longs (168 heures à 450°C) (*figure II.10*).

Le faciès de rupture est à caractère fragile et les images obtenues au microscope à balayage montrent que les rivières se prolongent d'un grain à l'autre sans interruption au joint (*figure II.11*).

II.1.6. - CONCLUSION

L'addition du manganèse aux alliages Fe-Cr-Si-Ti étudiés précédemment par MICHEL modifie les structures quand le taux de cet élément dépasse 10 at.%. Les alliages sont alors biphasés (ferrito-martensitiques) lorsqu'ils sont trempés depuis 1150°C.

Le revenu de ces alliages à 450°C et 520°C conduit à un durcissement macroscopique proportionnel au taux de ferrite qu'ils contiennent.

Le survieillissement des alliages conduit à un état d'équilibre différent de celui des alliages sans manganèse. Nous n'avons pas décelé la formation de la phase d'équilibre Fe_2Ti , même après 1024 heures de revenu à 450°C. Par contre, nous observons la germination et la croissance d'austénite ainsi que la formation de phase χ dans la ferrite. La martensite s'inverse très rapidement en austénite stable. Ces transformations seront examinées plus en détail au chapitre IV.

Les essais mécaniques montrent une grande fragilité des alliages revenus alors qu'ils sont relativement ductiles dans l'état trempé,

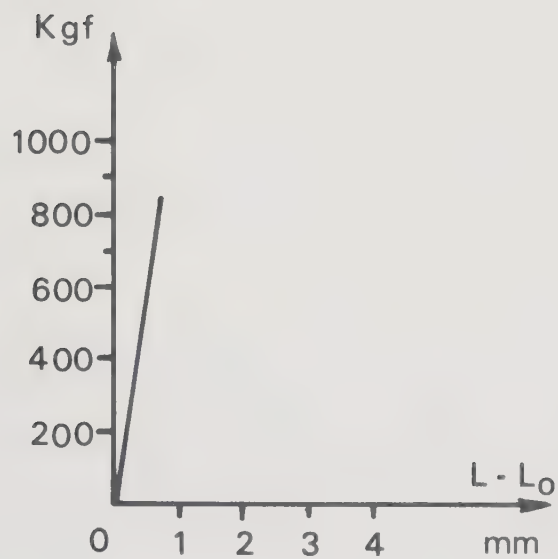


Figure II.10 : Courbe de traction de l'alliage 3 revenu 168 h. à 450°C.

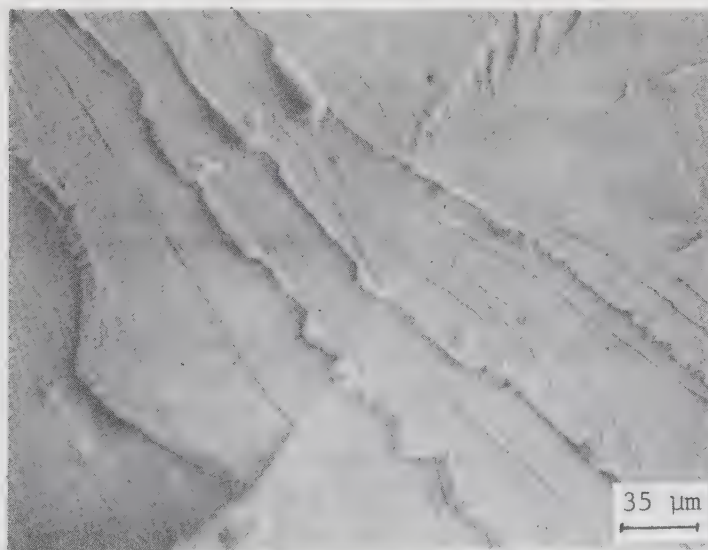


Figure II.11 : Fractographie de l'alliage 3 revenu 3 heures à 450°C.

II.2 - ALLIAGES MARTENSITIQUES Fe-Mn-Si-Ti

II.2.1. - INTRODUCTION

L'étude des alliages biphasés a montré que l'abondance de la phase martensitique est sensible à deux facteurs : d'une part, l'importance relative du manganèse, élément gammagène par rapport à l'ensemble des éléments alphagènes (Si, Ti, Cr) et d'autre part, la température du traitement de mise en solution.

Notre première tentative, pour rendre les alliages Fe-Cr-Mn-Si-Ti entièrement martensitiques après-trempe, a consisté à augmenter la teneur en manganèse des alliages sans modifier le niveau des teneurs en éléments alphagènes. Dans ces conditions, et même après le traitement de mise en solution le plus favorable, il n'a pas été possible d'obtenir la structure désirée. Pour y parvenir, conjointement à l'augmentation du taux de manganèse, nous avons dû diminuer la teneur en titane des alliages. Les alliages obtenus, entièrement martensitiques dans l'état trempé, présentent cependant un grave défaut : le durcissement au cours du revenu est extrêmement réduit. On peut attribuer ce comportement à deux raisons essentielles : d'une part, la teneur élevée en manganèse favorise la décomposition rapide de la martensite en austénite et d'autre part, la teneur en titane, trop faible, ne peut engendrer un durcissement important.

Pour modifier le caractère alphagène des alliages sans affaiblir le pouvoir durcissant lié à la présence du silicium et du titane, nous avons décidé de supprimer l'élément alphagène qui ne joue pas de rôle dans la précipitation, c'est-à-dire le chrome. Nous nous sommes appuyés sur les travaux de MANENC⁽⁹⁾ concernant les alliages ternaires Fe-Mn-Ti et Fe-Mn-Si. Si les premiers durcissent par précipitation soit d'une phase vraisemblablement isomorphe d'une phase χ à basse température ou soit par précipitation d'une phase de Laves type Fe_2Ti à haute température, les seconds ne durcissent pas. Dans les alliages quaternaires Fe-Mn-Si-Ti que nous avons préparés, la présence simultanée de silicium et de titane dans la matrice

cubique centrée martensitique conduit, au cours du revenu, à un durcissement important par précipitation avant que n'intervienne la transformation de la martensite en austénite ⁽¹⁰⁾. Ces alliages peuvent être classés dans la catégorie des aciers maraging bien que le nickel n'entre pas dans leur composition.

II.2.2. - MISE AU POINT D'UNE NUANCE ENTIEREMENT MARTENSITIQUE

L'alliage Fe-Cr-Mn-Si-Ti, dont la composition est la suivante :

Fe		71,0 at.%		73,70 % pond.
Cr		9,3 at.%		9,00 % pond.
Mn		14,0 at.%		14,30 % pond.
Si		5,3 at.%		2,80 % pond.
Ti		0,2 at.%		0,20 % pond.

est entièrement martensitique après trempe à l'eau même après un traitement de mise en solution à 1300°C. La *figure II.12* illustre la structure de martensite en lattes de cet alliage.

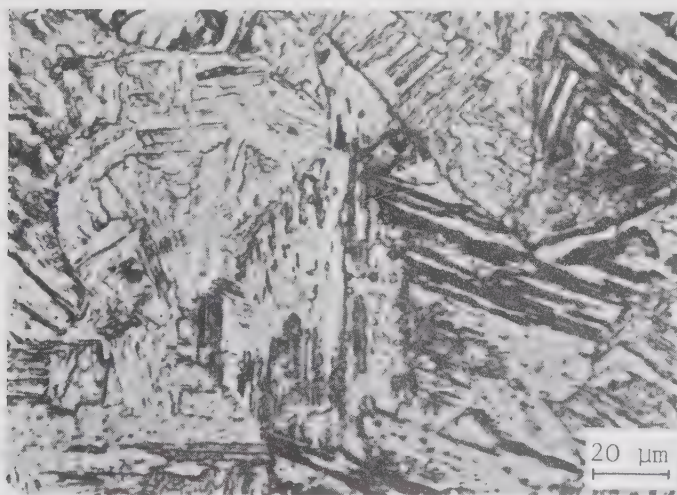


Figure II.12 : Structure de l'alliage 100 % martensitique au chrome, maintenu 1/2 heure à 1300°C et trempé à l'eau à 20°C.

Le durcissement engendré par le revenu à 450°C de l'alliage trempé est très modeste. Sa dureté augmente au maximum de 100 points Vickers après 4 heures de revenu et diminue ensuite pour des temps de revenu plus longs (figure II.13).

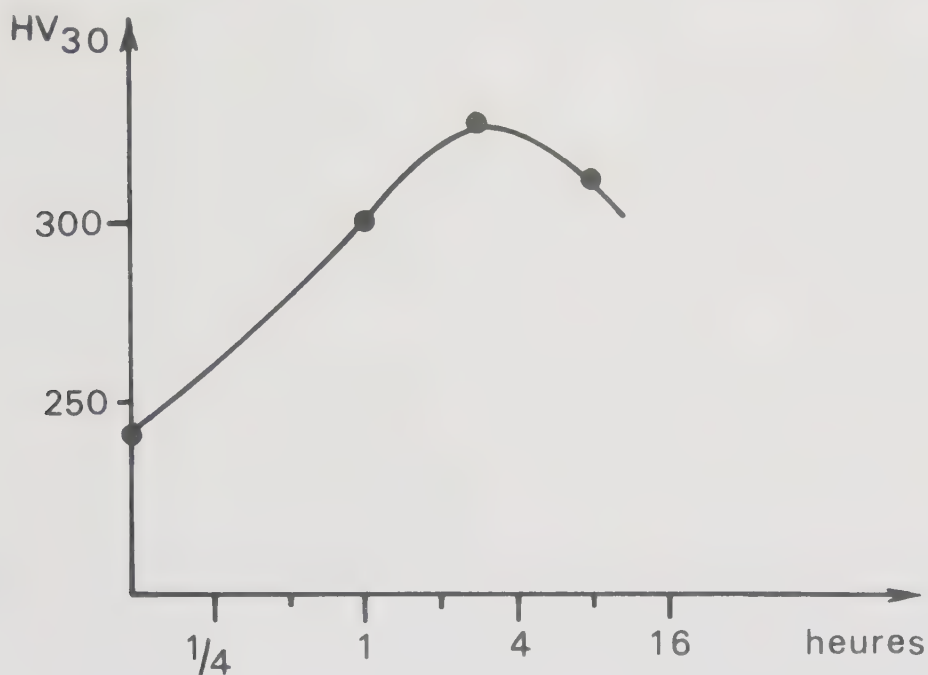


Figure II.13 : Courbe de variation de la dureté au cours du revenu à 450°C de l'alliage 100 % martensitique au chrome.

Les diagrammes de diffraction des rayons X, effectués après 8 heures de revenu, révèlent que la transformation en austénite de la martensite est déjà très importante.

Il est intéressant de noter ici que la martensite de nos alliages est cristallographiquement équivalente à une ferrite de même composition. La différence entre les deux structures réside dans le mode de transformation, soit par diffusion pour la ferrite, soit par cisaillement pour la martensite, et elle se traduit par une densité de dislocations beaucoup plus importante dans la martensite que dans la ferrite. A composition identique, on peut s'attendre sensiblement aux mêmes possibilités de durcissement par précipitation dans les deux phases.

II.2.3. - ALLIAGES MARTENSITIQUES SANS CHROME

La suppression du chrome des formules d'alliage a conduit à des alliages martensitiques dont le durcissement au cours du revenu est comparable à celui des alliages ferrito-martensitiques.

L'étude préliminaire de quatre lingotins de 30 g, élaborés au four à induction sous pression partielle d'argon, dont les compositions en poids et en atomes pour cent sont données dans le tableau IV, a été mise à profit pour fixer les teneurs optimales permettant d'obtenir une structure entièrement martensitique dans l'état trempé.

Alliages	Fe		Si		Ti		Mn	
	at. %	% pond.	at. %	% pond.	at. %	% pond.	at. %	% pond.
6	85,5	87,6	4,1	2,1	1,5	1,3	8,9	8,9
7	80,3	82,8	4,8	2,5	3,5	3,1	11,4	11,5
8	72,2	74,4	5,0	2,6	1,4	1,2	21,4	21,7
9	69,7	72,3	5,8	3,0	2,9	2,6	21,6	22

Tableau IV

Pour ne pas limiter le durcissement de revenu, la teneur en titane de ces alliages quaternaires Fe-Mn-Si-Ti a été fixée au niveau de celle des alliages biphasés Fe-Cr-Mn-Si-Ti.

Trempés à l'eau après un traitement de mise en solution de 2 heures à 1150°C, leur structure évolue avec le taux de manganèse. L'identification des phases observées au microscope optique a été obtenue par analyse radio-cristallographique sur des sections polies d'échantillons trempés.

Ces alliages sont tous constitués d'une matrice martensitique ou austéno-martensitique dans laquelle la phase précipitée isomorphe de Fe_2Ti est plus ou moins abondante. Pour l'alliage 6 (*figure II.14.a*), le plus pauvre en manganèse, la phase de Laves n'est pas visible. Dans l'alliage 9

(figure II.14.b), le plus chargé en manganèse, les précipités de phase de Laves décorent les anciens joints de la ferrite δ . Cette dernière s'est transformée, au cours du refroidissement, en austénite que nous observons partiellement transformée en une martensite en lattes cubique centrée et en martensite "c" hexagonale dont l'aspect rappelle la morphologie de l'austénite maclée. Les plus gros précipités de phases de Laves ont pu être analysés à la microsonde de Castaing. Leur composition, comme nous le verrons dans le chapitre III, correspond sensiblement à la formule $(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_2(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)$.

Ainsi, il apparaît qu'une teneur trop importante en manganèse ne conduit pas à la formation d'une structure trempée entièrement martensitique. L'abaissement important de la température M_s , engendré par les fortes teneurs en manganèse, entraîne l'existence d'une fraction importante d'austénite métastable à la température ambiante.

Les revenus effectués à 390°C sur ces alliages confirment ce point de vue (figure II.15). Les nuances 6 et 7 durcissent rapidement et fortement alors que la martensite demeure stable ; dans les nuances 8 et 9, la martensite se transforme rapidement en austénite avant que le durcissement ait pu se manifester.

Notre objectif, à travers l'étude sommaire de ces alliages, était de déterminer la composition optimale d'un alliage présentant dans l'état trempé une structure entièrement martensitique, exempte de précipités de phase de Laves et susceptible de durcir au cours du revenu. Nos résultats nous ont conduits à limiter la teneur en manganèse à 9 atomes pour cent. La suppression totale de la phase isomorphe de Fe_2Ti est subordonnée à la diminution de la teneur en titane. Il est malheureusement difficile de prévoir avec certitude la perte en titane au cours de l'élaboration au four Balzers.

L'alliage 10, que nous avons préparé et dont la composition est donnée ci-dessous, est plus riche en titane que nous ne l'aurions souhaité.

	Fe		Mn		Si		Ti	
	at. %	% pond.	at. %	% pond.	at. %	% pond.	at. %	% pond.
Alliage 10	83,7	86,1	9,1	9,2	4,7	2,4	2,5	1,2



(a)



(b)

Figure II.14 : (a) Structure de l'alliage 6 maintenu 2 h. à 1150°C, et trempé à l'eau à 20°C. Martensite en lattes.
 (b) Structure de l'alliage 9 maintenu 2 h. à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C. Phase de Laves aux anciens joints de grains de ferrite δ et austénite partiellement transformée en martensite α' et ϵ .

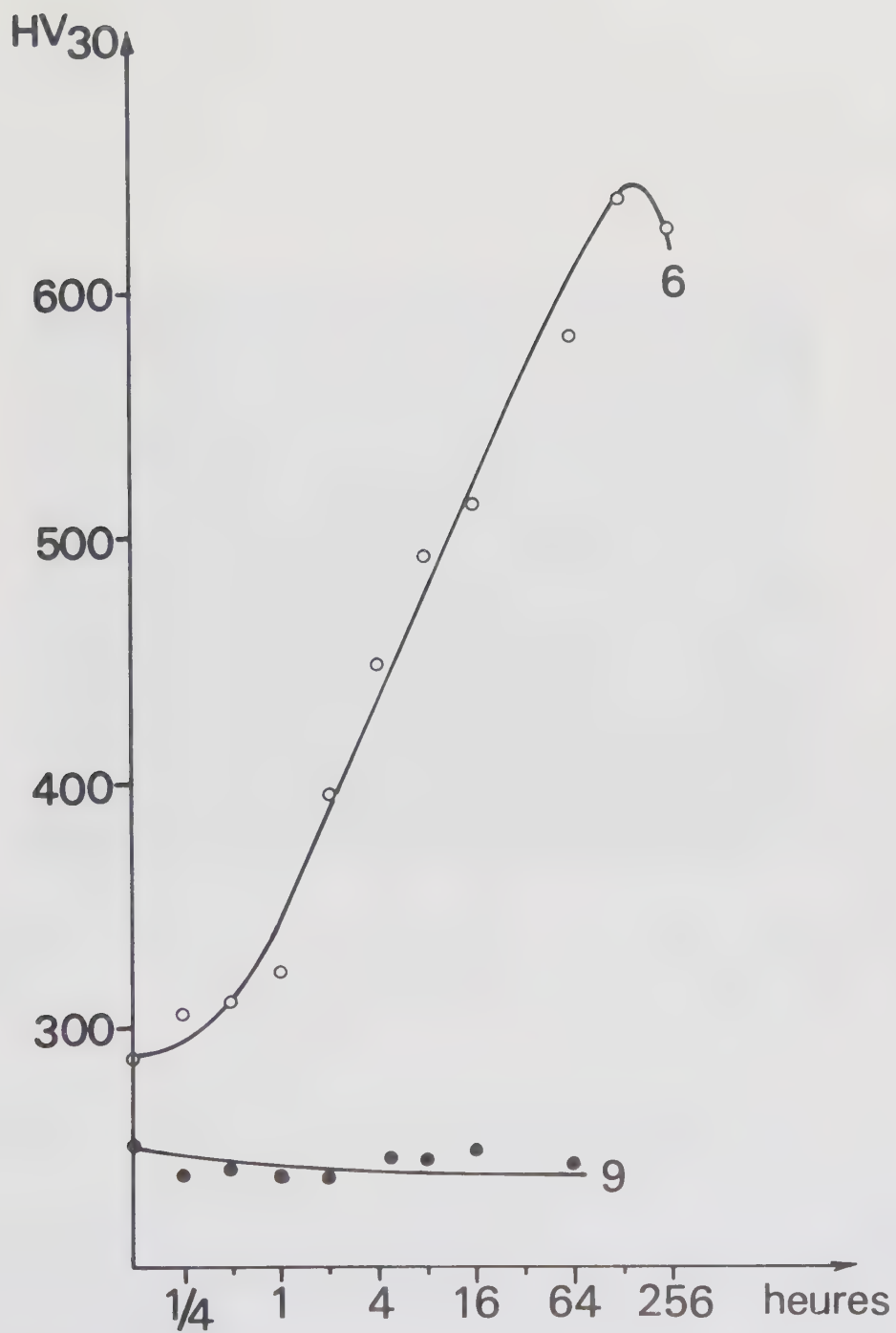


Figure II.15 : Courbes de variation de la dureté au cours du revenu à 390°C des alliages 6 et 9.

Nous avons, néanmoins, poursuivi notre étude sur cet alliage. Le lingot de 5 Kg a été traité thermomécaniquement selon les modalités décrites au premier chapitre. Trempé à l'eau après un maintien de 2 heures à 1150°C sous vide, il présente une morphologie de martensite en lattes (*figure II.16*). Bien que difficilement décelables par microscopie optique et par diffraction des rayons X, de fins précipités de phase de Laves ont été révélés par l'observation au microscope électronique.

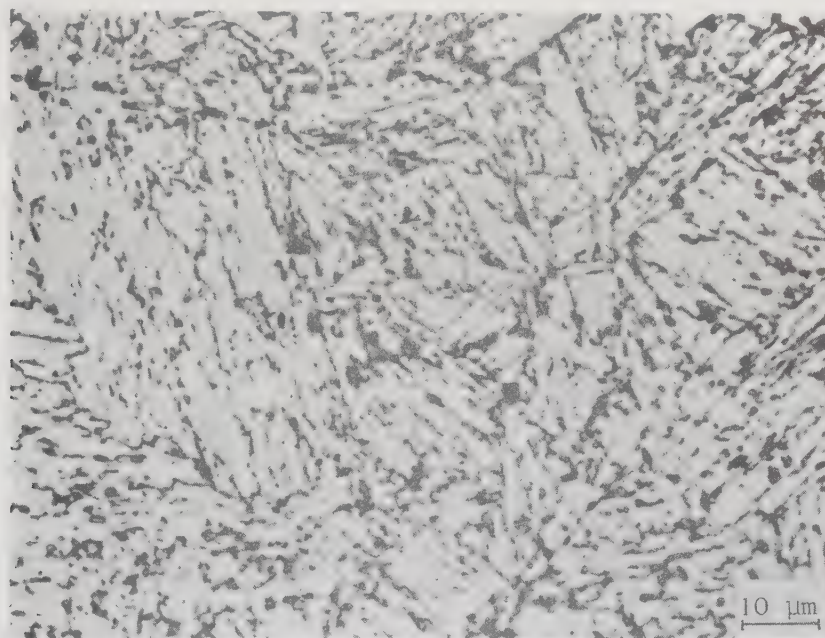


Figure II.16 : *Structure de l'alliage 10 maintenu 2 h. à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C. Martensite en lattes.*

II.2.4. - DURCISSEMENT DE L'ALLIAGE MARTENSITIQUE

Le revenu de l'alliage trempé a été étudié à trois températures différentes : 415°C, 450°C et 520°C. Les courbes de dureté macroscopique Vickers sous charge de 30 Kg présentent toutes la même allure : un durcissement rapide, sans période d'incubation, suivi d'un adoucissement lent après le maximum de dureté. Le revenu se caractérise par la présence d'un palier

de dureté entre 16 heures et 128 heures dans la phase de vieillissement. Le durcissement est d'autant plus rapide et conduit à un maximum de dureté d'autant plus faible que la température de revenu est élevée. Des mesures précises de paramètre par diffraction des rayons X montrent que la précipitation s'accompagne d'une diminution du paramètre de la matrice. Cette décroissance est surtout sensible dans les premiers instants de revenu (figure II.17).

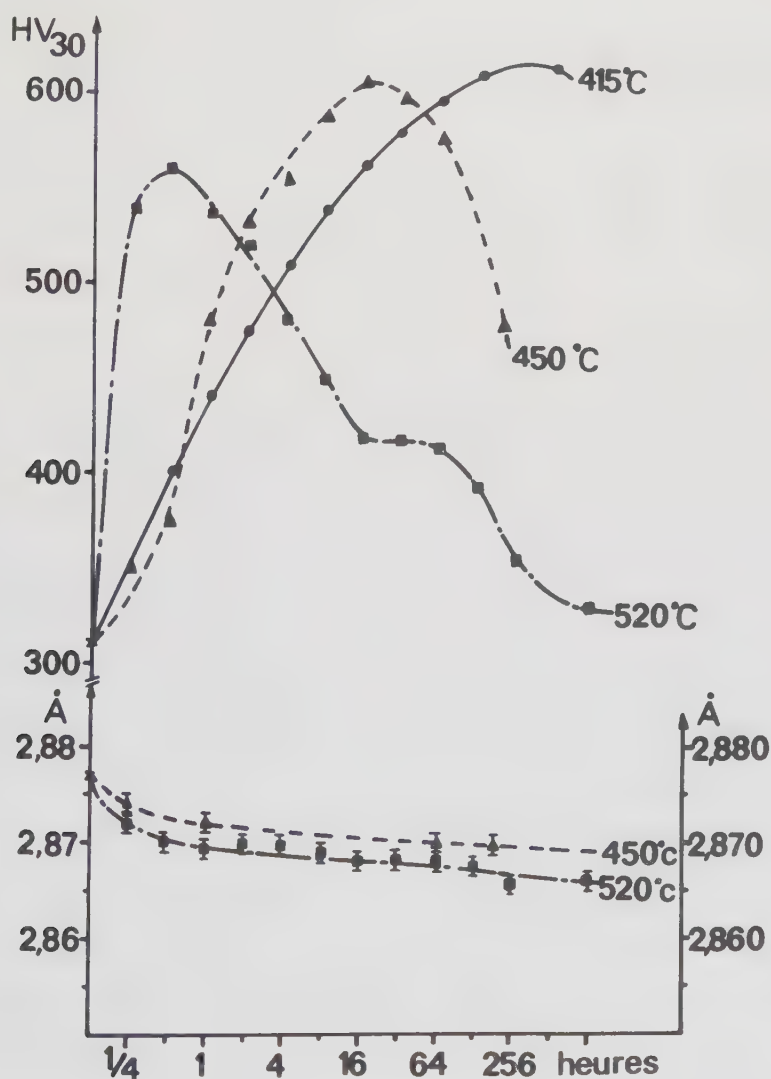


Figure II.17 : Courbes de variation de la dureté et du paramètre de la martensite en fonction du temps de revenu à 415°, 450° et 520°C de l'alliage 10.

II.2.5. - MORPHOLOGIE DES PRECIPITES

Le durcissement rapide est engendré par la précipitation d'un composé métastable isomorphe de Fe_3Si . Nous avons pu observer par microscopie électronique et caractériser, par microdiffraction des électrons à partir de 64 heures de revenu à 450°C , la présence, au sein de la matrice, de sphérules de cette phase (*figure II.18*). Le diamètre moyen des précipités passe de $130 \text{ \AA}$ après 64 heures de revenu à 450°C à $250 \text{ \AA}$ après 256 heures de revenu à la même température (*figure II.19*).

Le survieillissement des alliages entraîne une évolution importante de la structure de l'alliage.

L'austénite apparaît par germination d'abord entre, puis au coeur des lattes de martensite. La croissance de cette austénite reste toujours très lente. Elle n'est décelable par diffraction des rayons X qu'après 512 heures de revenu à 415°C , ou 64 heures de revenu à 450°C , ou seulement 4 heures à 520°C . La formation de phase de Laves isomorphe de Fe_2Ti n'est décelée dans l'alliage revenu à 520°C qu'après 256 heures de traitement. Elle est précédée par la dissolution du composé métastable. Les précipités de phase de Laves, comme le montre la *figure II.20*, sont entourés d'une zone dénudée en sphérules métastables. Le cliché de microdiffraction électronique (*figure II.22*) correspond à la zone de Laue $[1\bar{1}00]$ du précipité Fe_2Ti dont les images en fond clair (*figure II.20*) et en fond noir de Bragg sur une tache $(11\bar{2}\bar{2})$ (*figure II.21*) illustrent la morphologie des précipités d'équilibre. Leur taille varie de $1000 \text{ \AA}$ à $2000 \text{ \AA}$ après 1024 heures de revenu à 520°C .

II.2.6. - ESSAIS MECANIQUES

Nous avons effectué quelques essais de traction à la semi-micro-machine de Chevenard.

La courbe de traction de la *figure II.23* correspond à l'alliage dans l'état trempé après un maintien de 2 heures à 1150°C . Les caractéristiques



Figure II.18 : *Micrographie en fond clair mettant en évidence les précipités isomorphes de Fe_3Si dans les lattes de martensite de l'alliage 10 revenu 256 h. à 450°C*



Figure II.19 : *Micrographie en fond noir de Bragg sur une tache de sur-structure des précipités isomorphes de Fe_3Si . Alliage 10 revenu 256 h. à 450°C . Cliché de microdiffraction associé à la micrographie - zones de Laue $[110]_\alpha$ et $[110]_p$.*



Figure II.20 : Alliage 10 revenu 1024 h. à 520°C . Croissance d'un précipité de Fe_2Ti après redissolution locale des précipités de Fe_3Si (fond clair).

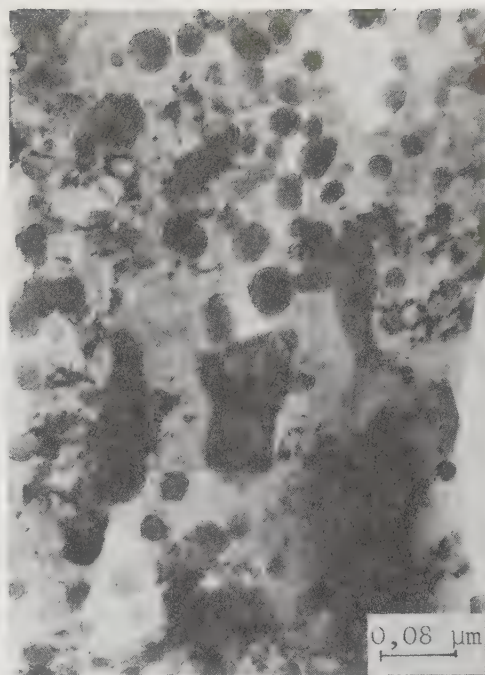
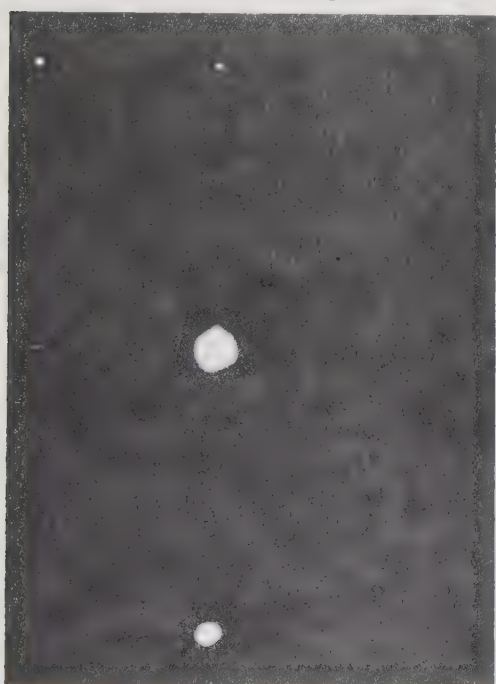
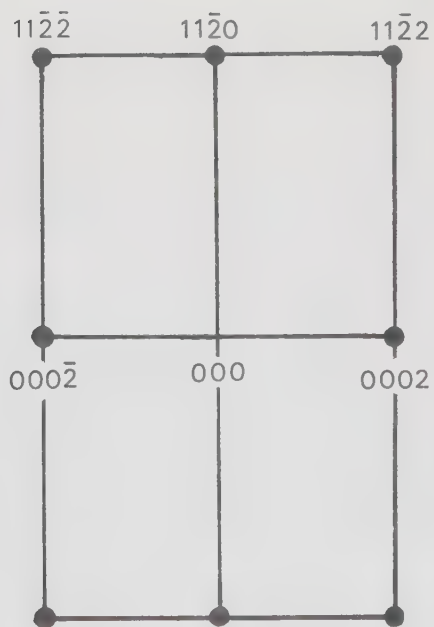


Figure II.21 : Fond noir de Bragg ($11\bar{2}2$) mettant en évidence le précipité de Fe_2Ti .



(a)



(b)

Figure II.22 : (a) cliché de microdiffraction électronique obtenu sur le précipité de Fe_2Ti de la figure II.20.

(b) Interprétation du cliché - Zone de Laue $[1\bar{1}00]$ Fe_2Ti .

mécaniques déduites de cette courbe sont les suivantes :

- limite élastique 90 Kg/mm²
- résistance à la rupture 108 Kg/mm²
- allongement à la rupture 5 %

Les surfaces de rupture, examinées au microscope électronique à balayage, sont constituées essentiellement de microcupules (*figure II.24*). Ce faciès, caractéristique d'une rupture ductile, prouve toutefois que cette ductilité est limitée ; en effet, une ductilité plus importante conduirait à un faciès de rupture à cupules plus grosses. Cette observation est en accord avec le faible taux d'allongement à la rupture de cet alliage (5 %) que nous avons mesuré.

Après un revenu de 1/4 d'heure à 450°C, l'essai de traction se caractérise par une rupture prématurée (*figure II.25*) au cours de la déformation élastique. La fractographie (*figure II.26*), caractéristique de cet alliage, montre clairement, à côté des microcupules, la présence de zones clivées.

Un revenu de 2 heures à 450°C ne fait qu'accentuer la fragilité de l'alliage. La rupture est encore plus précoce (*figure II.27*). Les microcupules ont complètement disparu des surfaces de rupture et sont remplacées essentiellement par du clivage. On observe également des zones de décohésion intergranulaire (*figure II.28*).

En prolongeant le revenu, on observe toujours les mêmes faciès, bien que la rupture intervienne dans le domaine élastique pour des charges plus importantes. Ce n'est qu'après 210 heures de revenu que l'on note une modification du faciès. La rupture intervient pour une charge de 110 Kg/mm² (*figure II.29*) mais, si l'on observe toujours du clivage, la décohésion intergranulaire s'est notablement développée (*figure II.30*).

Ces résultats d'essais mécaniques amènent les remarques suivantes :

- * Comme les alliages biphasés Fe-Cr-Mn-Si-Ti, l'alliage Fe-Mn-Si ne présente une certaine ductilité que dans l'état trempé. Au cours du vieillissement, l'alliage acquiert une grande fragilité.

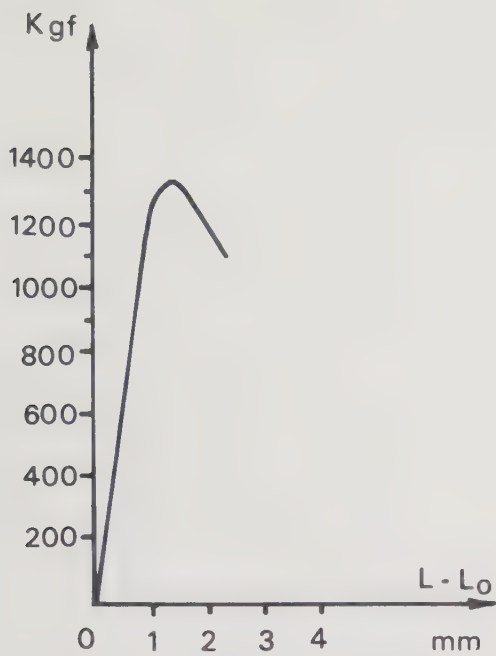


Figure II.23 : Courbe de traction de l'alliage 10 maintenu 2 h. à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C .

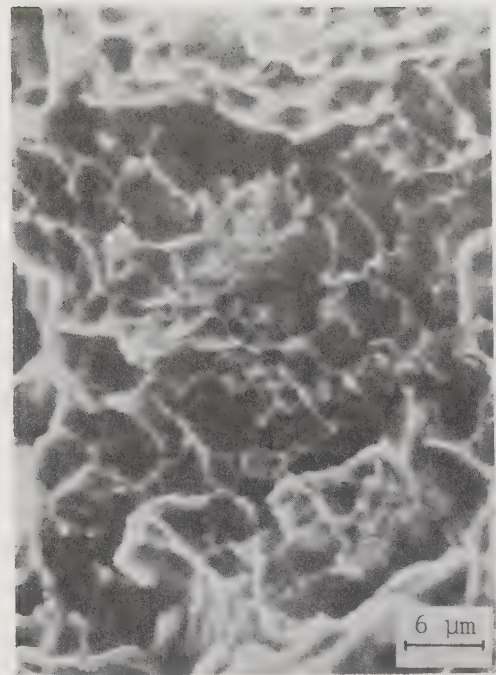


Figure II.24 : Faciès de rupture à microcupules associé à la courbe de la figure II.23.

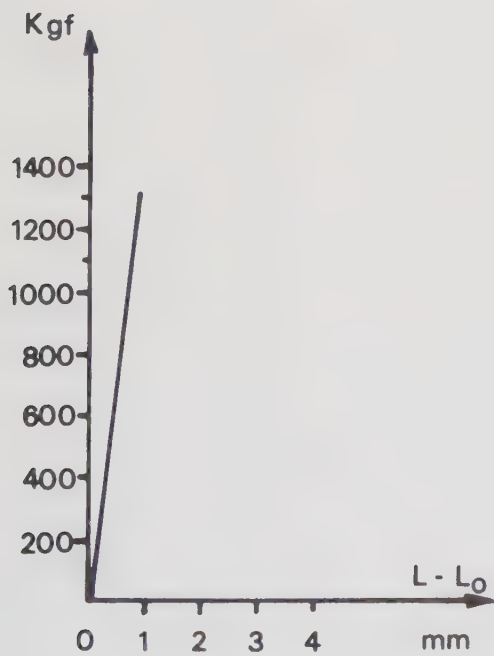


Figure II.25 : Courbe de traction de l'alliage 10 revenu 1/4 d'heure à 450°C.

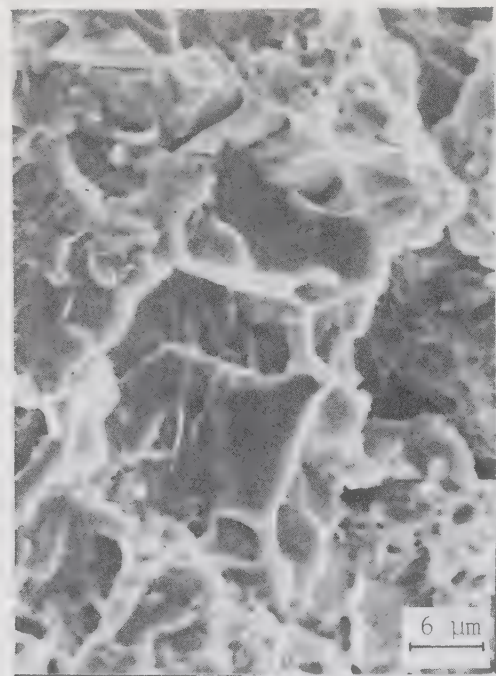


Figure II.26 : Faciès de rupture mixte (microcupules et clivage) associé à la courbe de la figure II.25.

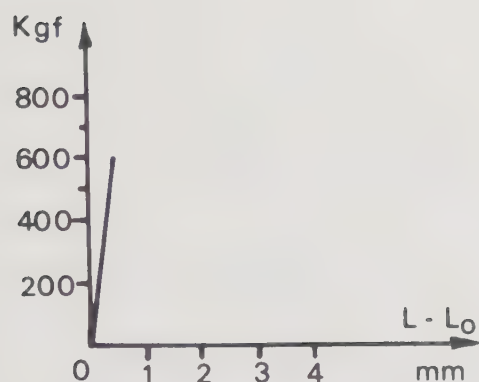


Figure II.27 : *Courbe de traction de l'alliage 10 revenu 2 h. à 450°C.*



Figure II.28 : *Faciès de rupture par clivage et par décohésion associé à la courbe de la figure II.27.*

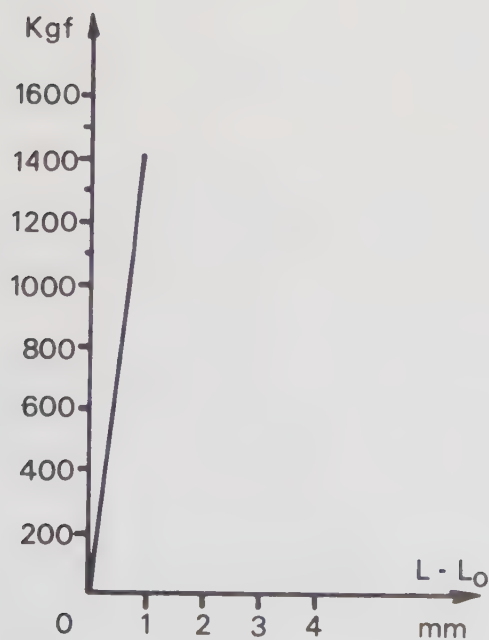


Figure II.29 : *Courbe de traction de l'alliage 10 revenu 210 h. à 450°C.*

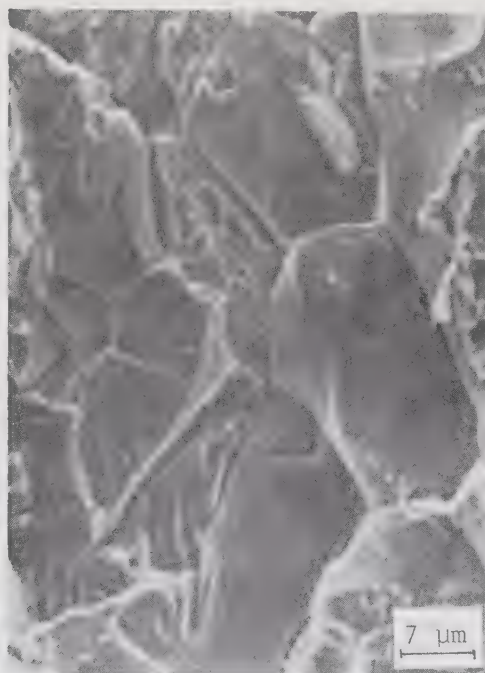


Figure II.30 : *Faciès de rupture essentiellement à décohésion intergranulaire associé la courbe de la fig. II.*

- * Dans les alliages biphasés, la fragilité se traduit toujours par du clivage. Dans l'alliage martensitique, la fragilité au début du revenu se manifeste essentiellement par du clivage mais, pour des revenus très longs, il semble que ce mécanisme soit relayé par une décohésion intergranulaire. Récemment, G.A. POLLARD et ses collaborateurs⁽¹¹⁾ ont obtenu les mêmes résultats sur des alliages semblables mais moins chargés en éléments d'alliages.

II.2.7. - CONCLUSION

La martensite des alliages ferrito-martensitiques Fe-Cr-Mn-Si-Ti ne peut durcir au cours du revenu car la cinétique de sa transformation en austénite est plus rapide que celle de la précipitation métastable.

Pour stabiliser la martensite, nous avons préparé des alliages monophasés martensitiques. Ceux contenant du chrome sont à la fois trop pauvres en titane et trop riches en manganèse, c'est-à-dire que la martensite n'est pas stable à la température de revenu, pour permettre un durcissement appréciable.

La mise au point d'une formule conduisant à une structure martensitique stable susceptible de durcir au cours du revenu est subordonnée à la suppression du chrome de la composition des alliages.

La nuance que nous avons élaborée présente un durcissement rapide et important au cours du vieillissement. Le composé métastable isomorphe de Fe_3Si , qui apparaît sous forme de sphérules, est responsable du durcissement.

Le survieillissement, très lent, se caractérise d'une part, par la formation d'austénite au sein de la martensite et d'autre part, par la redissolution des précipités métastables simultanément à la formation du composé d'équilibre isomorphe de Fe_2Ti .

Enfin, les essais mécaniques montrent que, si l'alliage est relativement ductile dans l'état trempé, le vieillissement le rend fragile, la

rupture présentant un caractère prédominant, transgranulaire à clivage pour les revenus courts, et intergranulaire pour les revenus longs.

CHAPITRE III

LES PHASES INTERMÉTALLIQUES DES ALLIAGES FERRITO-MARTENSITIQUES FE-CR-MN-SI-TI ET MARTENSITIQUES FE-MN-SI-TI

-o0o-

III.1 - INTRODUCTION

La présence dans nos aciers de plusieurs éléments (Cr-Mn-Si et Ti) n'est pas sans incidence sur la composition des phases intermétalliques qui apparaissent soit comme phases transitoires, soit comme phases d'équilibre. Nous avons, en effet, constaté que la formation de la phase métastable isomorphe de Fe_3Si s'accompagne d'une diminution du paramètre de la matrice que nous avons attribuée à une diminution de sa concentration en manganèse.

Pour mieux cerner l'influence des différents éléments d'alliages sur la composition des phases intermétalliques, nous avons préparé une série d'alliages binaires, ternaires et quaternaires et étudié l'évolution de la composition chimique des phases intermétalliques en fonction des éléments substitués.

Les résultats de cette étude systématique permettent de préciser la nature des phases intermétalliques qui apparaissent au cours des différents traitements thermiques des alliages.

III.2 - LA PHASE INTERMETALLIQUE ISOMORPHE DE Fe_3Si

III.2.1. - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Fe_3Si est un composé dont la structure est analogue à celle du composé type BiF_3 correspondant à la classe DO_3 du Strukturbericht. Il est cubique à faces centrées et appartient au groupe spatial $F_{m\bar{3}m}$.

Lorsque l'origine est placée au centre d'inversion ($m\bar{3}m$), la position des atomes est la suivante :

- . 4 atomes de Si en : 0 , 0 , 0 ;
- . 4 atomes de Fe en : $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$;
- . 8 atomes de Fe en : $\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4} , \frac{1}{4} , \frac{1}{4} ; \\ \frac{3}{4} , \frac{3}{4} , \frac{3}{4} ; \end{array} \right.$

Ces coordonnées sont associées aux quatre translations du mode F :

$$0\ 0\ 0 \quad ; \quad 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \quad ; \quad \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2} \quad ; \quad \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$$

La maille ainsi définie contient 12 atomes de fer et 4 atomes de silicium (*figure III.1*) et son paramètre cristallin vaut : $a = 5,648\ \text{\AA}$

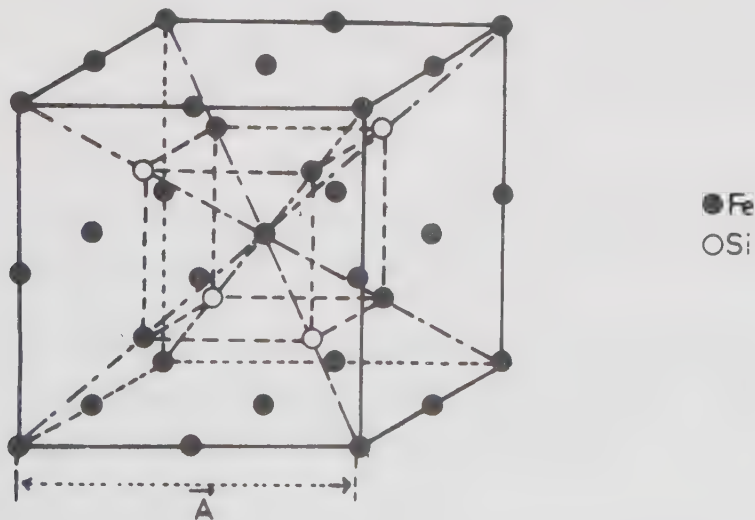


Figure III.1 : Schéma de la maille de Fe_3Si .

III.2.2. - MISE EN EVIDENCE ET CONDITIONS DE FORMATION

Le durcissement observé au cours du revenu après trempe d'alliages Fe-Ti-Si , Fe-Cr-Ti-Si , Fe-Cr-Mn-Ti-Si et enfin Fe-Mn-Ti-Si est dû à la précipitation d'un composé métastable qui apparaît sous forme de particules en cohérence avec la matrice.

Dans les alliages Fe-Ti-Si et Fe-Cr-Ti-Si, MICHEL⁽⁴⁾ a mis en évidence les faits expérimentaux suivants :

- relations d'orientation entre matrice et précipité :

$$\begin{array}{l} [100]_m // [100]_p \\ (110)_m // (110)_p \end{array}$$

- paramètre cristallin des particules égal au double de celui de la matrice ferritique,
- conditions d'extinction relatives au mode F (h , k et ℓ de parités différentes),
- intensité des réflexions telles que $h + k + \ell =$ multiple de 4 très supérieure à l'intensité des réflexions telles que $h + k + \ell \neq$ multiple de 4 (observations effectuées sur des diagrammes de diffraction obtenus à partir de répliques d'extraction).

Les précipités ont donc une structure du groupe spatial $F_{m\bar{3}m}^3$ du type DO₃ du Strukturbericht isomorphe de Fe₃Si.

Les clichés de diffraction des électrons que nous avons obtenus à partir des lames minces de nos alliages présentent les mêmes caractéristiques et leur durcissement au revenu s'interprète donc par la précipitation d'un composé isomorphe de Fe₃Si.

La morphologie des particules précipitées est fortement influencée

par le processus de revenu des alliages.

Dans les alliages Fe-Cr-Si-Ti⁽⁴⁾ les particules formées à 700°C ou à plus basse température sont sphériques et en parfaite cohérence avec la matrice. Par contre, si la germination de cette phase est amorcée vers 800°C et que l'on poursuive sa croissance à 800°C ou à plus basse température, les particules présentent alors une forme de cuboïdes de même structure que les précipités sphériques au cours du traitement de revenu à 600°C ou 700°C.

Cette phase intermétallique métastable n'apparaît qu'au cours du revenu des alliages trempés. Nous ne l'avons jamais observée dans d'autres conditions de traitements : si l'on prolonge le revenu suffisamment longtemps, le composé isomorphe de Fe₃Si disparaît progressivement au profit soit de la phase de Laves Fe₂Ti, soit d'une phase χ .

III.2.3. - COMPOSITION CHIMIQUE

La phase Fe₃Si du diagramme Fe-Si admet dans les alliages ternaires tels que Fe-Ti-Si, quaternaires tels que Fe-Mn-Ti-Si ou même plus complexes tels que Fe-Cr-Mn-Ti-Si des substitutions plus ou moins importantes.

JACK et HONEYCOMBE⁽¹²⁾ ont établi que la phase métastable qui précipite dans un alliage dont la composition atomique est : Fe-1,5 % Ti et 7 % Si correspond à une formule d'Heusler, à savoir Fe₂TiSi.

Dans les cas les plus favorables, le diamètre maximum des particules sphériques n'excède pas 0,1 μ m lorsque la coalescence des précipités est terminée. Même dans ces conditions, une analyse chimique sur des particules extraites n'est guère possible.

Nous avons, cependant, pu dégager des preuves indirectes de la substitution des éléments d'alliage dans la structure des composés Fe₃Si.

Tout d'abord, dans tous les alliages contenant du manganèse, et seulement dans ceux-là, nous avons mis en évidence que la précipitation du

composé métastable s'accompagne d'une diminution du paramètre de la matrice. C'est, à notre avis, un argument en faveur de la substitution du manganèse dans la phase précipitée. E.I. GLADYSEVSKIJ, P.J. KRIPJAKEVIC et Ju.B. KUZ'MA⁽¹³⁾ ont d'ailleurs montré l'existence d'une solution solide continue entre les composés de même structure Fe_3Si et Mn_3Si (Tableau V). D'une façon plus générale, les valeurs mesurées, dans différents alliages, du paramètre de la phase métastable permettent d'apprécier qualitativement l'influence des éléments d'alliage.

Phase	"a" en Å	"a" maille double en Å
Fe_3Si	$2,824 \pm 1$	5,648
$\text{Fe}_{2,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Si}$	$2,824 \pm 1$	5,648
Fe_2MnSi	$2,832 \pm 1$	5,664
$\text{Fe}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Si}$	$2,835 \pm 1$	5,670
FeMn_2Si	$2,838 \pm 1$	5,676
$\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{Si}$	$2,849 \pm 1$	5,698
Mn_3Si	$2,864 \pm 1$	5,728

Tableau V

Le tableau VI rassemble les valeurs de ces paramètres. Leur mesure précise a été facilitée par le fait que dans tous nos alliages, la cohérence précipité-matrice était pratiquement parfaite. Ainsi, nous admettrons que nous avons toujours la relation paramétrique :

$$a_{\text{précipité}} = 2a_{\text{matrice}}$$

Alliages	"a" en Å de la matrice	"a" en Å Fe_3Si ou Mn_3Si *	Références
Fe-Si		5,648	E.I. GLADYSEVSKIJ (13)
Fe-Si		5,651	N. GALEANO (15)
Fe-Ti-Si		{ 5,709 5,714	D.H. JACK (12)
Fe-Ti-Si	2,864	5,728	N. GALEANO (15)
Fe-Cr-Ti-Si		5,720	H. MICHEL (4)
Fe-Cr-Mn-Ti-Si	2,880	5,760	présente étude
Fe-Mn-Ti-Si	2,877	5,754	présente étude
Mn-Si *		5,728	E.I. GLADYSEVSKIJ (13)
Mn-Si *		5,722	B. ARONSON (14)

Tableau VI

En comparant les valeurs de ces tableaux, il semble indéniable qu'à la fois le manganèse et le titane prennent une part importante dans la substitution. Il semble plus délicat d'apprécier l'influence du chrome.

III.3 - LA PHASE INTERMETALLIQUE ISOMORPHE DE Fe_2Ti

III.3.1. - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Fe_2Ti est une phase de Laves type MgZn_2 . Bien que FRIAUF⁽¹⁶⁾ ait été le premier à déterminer la structure de MgZn_2 , les travaux importants de LAVES⁽¹⁷⁾ et de ses collaborateurs sur cette phase et sur les composés MgCu_2 et MgNi_2 ont motivé pour ces trois types de composés l'appellation phases de Laves.

La structure de MgZn_2 , généralement stoechiométrique, est hexagonale

du type C_{14} du Strukturbericht et appartient au groupe spatial $P6_3/m\ mc$ (figure III.2).

Lorsque l'origine est placée au centre d'inversion ($\bar{3}m$), la position des atomes dans la structure est la suivante :

4 atomes A en : $1/3, 2/3, z$; $2/3, 1/3, \bar{z}$;
 $2/3, 1/3, 1/2+z$; $1/3, 2/3, 1/2-z$;
 $z = 1/6$

2 atomes B (I) en : $0, 0, 0$; $0, 0, 1/2$;

6 atomes B (II) en : $x, 2x, 1/4$; $2\bar{x}, \bar{x}, 1/4$; $x, \bar{x}, 1/4$;
 $\bar{x}, 2\bar{x}, 3/4$; $2x, x, 3/4$; $\bar{x}, x, 3/4$;
 $x = -1/6$

Dans cette structure, toutes les distances A-A et B-B sont égales, et le rapport $c/a = 1,633$. Les plus petits atomes (fer) sont situés aux sommets de tétraèdres formant des chaînes verticales (figure III.2.b). Les atomes les plus volumineux (titane) s'insèrent à l'intérieur de grandes cavités (tétraèdres tronqués) et forment à leur tour un réseau tétraédrique (figure III.2.c). Cet arrangement est identique à celui de la Wurtzite.

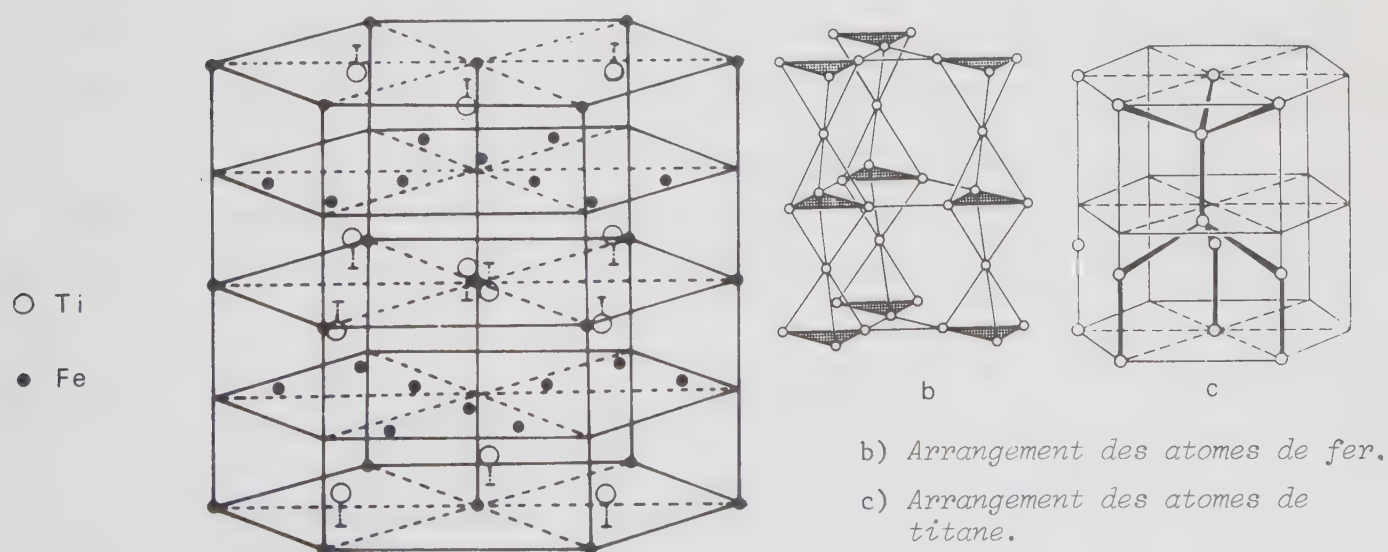


Figure III.2 : a) Schéma de la maille de Fe_2Ti .

III.3.2. - CONDITIONS DE FORMATION ET IDENTIFICATION

La solubilité maximale à 1289°C du titane dans le fer α est voisine de 9 at.% (*figure II.1*). Dans les alliages fer-titane contenant moins de 9 at.% de titane trempés à l'eau depuis 1150°C, le revenu à 700°C provoque la précipitation de la phase Fe_2Ti sous forme de fins précipités.

Dans les alliages ternaires Fe-Mn-Ti et Fe-Cr-Ti, comme l'ont observé respectivement MANENC⁽⁹⁾ et MICHEL⁽⁷⁾, le composé d'équilibre, du type Fe_2Ti , précipite au cours du revenu des alliages trempés depuis 1150°C. La présence de silicium peut modifier les conditions de formation de la phase de Laves. Dans les alliages Fe-Ti-Si étudiés par MANENC⁽¹⁸⁾ aussi bien que dans les alliages Fe-Ti-Cr-Si étudiés par MICHEL⁽⁷⁾, la précipitation de Fe_2Ti est directe lorsque les températures de revenu sont supérieures à 800°C. Par contre, dans ces mêmes alliages, si le revenu est effectué à une température inférieure à 700°C, la précipitation de Fe_2Ti est subordonnée à la dissolution du précipité métastable Fe_3Si qui s'est formé au début du vieillissement.

Dans nos alliages ferrito-martensitiques Fe-Cr-Mn-Ti-Si et martensitiques Fe-Mn-Ti-Si, la phase de Laves peut être observée dans l'état trempé. Sa présence résulte alors des teneurs en Ti ou en Mn trop élevées. Cependant, au cours du vieillissement à une température inférieure à 700°C, seuls les alliages martensitiques conduisent à la formation de la phase de Laves par dissolution des précipités métastables Fe_3Si , alors que dans les alliages ferrito-martensitiques cette dissolution se fait au profit de la phase χ .

Le composé Fe_2Ti a été mis en évidence soit par diffraction des rayons X lorsque la phase est abondante, soit par microscopie et diffraction électroniques lorsque, plus rare, elle se présente sous forme de fins précipités.

III.3.3. - COMPOSITION CHIMIQUE

La présence de phase de Laves dans de nombreux alliages (Fe-Mn-Ti, Fe-Ti-Si, Fe-Cr-Ti-Si et Fe-Cr-Mn-Ti-Si) nous a amené à étudier dans quelle

mesure les éléments d'alliage pouvaient entrer dans la composition de la phase Fe_2Ti . Nous avons d'abord étudié la substitution d'un seul élément - silicium, manganèse ou chrome - puis, la substitution de deux éléments - silicium-manganèse, silicium-chrome ou manganèse-chrome - et enfin, la substitution de trois éléments - silicium-chrome et manganèse.

La composition de chaque alliage élaboré sous forme d'un lingotin de 20 à 40 g a été choisie de telle sorte que l'on se trouve le plus près possible de la composition stoechiométrique AB_2 . Cette condition permet d'obtenir dans chaque cas une fraction volumique importante de phase de Laves.

Le premier alliage préparé, l'alliage A (*tableau VII*), correspond à la composition binaire Fe_2Ti . L'examen au microscope optique, après polissage et attaque, de cet alliage fragile et friable, révèle une phase unique de porosité élevée.

L'analyse à la microsonde de Castaing a permis de lui attribuer la formule $\text{Fe}_{2,04}\text{Ti}_{0,96}$, c'est-à-dire qu'il contient 71,10 % de fer et 28,40 % de titane. La perte en titane est imputable à l'élaboration, comme nous l'avons d'ailleurs souvent remarqué.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ne comportent que les réflexions sélectives de la phase Fe_2Ti (*figure III.5*) dont les paramètres ont pour valeur :

$$\begin{aligned} a &= 4,806 \text{ \AA} \pm 0,003 \\ b &= 7,840 \text{ \AA} \pm 0,003 \\ c/a &= 1,631 \pm 0,002 \end{aligned}$$

III.3.3.1. - Substitution d'un élément

III.3.3.1.1. - Substitution en silicium (alliage I - *tableau VII*)

Cette substitution sur les phases de Laves de type Fe_2Ti a déjà été étudiée par BARDOS⁽¹⁹⁾.

Alliage	at. Fe	at. Si	at. Cr	at. Ti	at. Mn	Phase de Laves	Phase X	Autre phase	"a" Å	"c" Å	c/a
A	2,04	—	—	0,95	—	$\text{Fe}_{2,04}\text{Ti}_{0,96}$	—	—	4,806	7,840	1,631
B	2,10	—	—	0,72	0,17	$\text{Fe}_{2,10}(\text{Ti}_{0,72}\text{Mn}_{0,17})$	—	α	4,785	7,806	1,631
C	2,09	—	—	0,84	0,07	$\text{Fe}_{2,09}(\text{Ti}_{0,84}\text{Mn}_{0,07})$	—	α	4,794	7,815	1,630
D	1,78	0,34	—	0,74	0,13	$(\text{Fe}_{0,89}\text{Si}_{0,17})_2(\text{Ti}_{0,74}\text{Mn}_{0,13})$	—	α			
E	1,91	0,14	—	0,77	0,17	$(\text{Fe}_{0,96}\text{Si}_{0,07})_2(\text{Ti}_{0,77}\text{Mn}_{0,17})$	—	α			
F	39	—	—	7	12	—	$\text{Mn}_9\text{Fe}_{39}\text{Mn}_3\text{Ti}_7$	non identifiée aux R.X.	8,92	—	—
G						oui	oui	—	4,789	7,810	1,631
H	1,58	0,40	—	0,62	0,39	$(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,20})_2(\text{Ti}_{0,62}\text{Mn}_{0,39})$	—	non identifiée aux R.X.			
I	1,46	0,52	—	1,01	—	$(\text{Fe}_{0,73}\text{Si}_{0,26})_2\text{Ti}_{1,01}$	—	—	4,796	7,745	1,615
J	1,78	—	0,23	1,04	—	$(\text{Fe}_{0,86}\text{Cr}_{0,12})_2\text{Ti}_{1,04}$	—	—	4,799	7,800	1,625
K						oui	oui	—			
L	1,52	0,30	0,20	0,88	0,10	$(\text{Fe}_{0,76}\text{Si}_{0,14}\text{Cr}_{0,10})_2(\text{Ti}_{0,90}\text{Mn}_{0,10})$	—	non identifiée aux R.X.	4,777	7,790	1,631
M	1,22	0,55	0,27	0,96	—	$(\text{Fe}_{0,61}\text{Si}_{0,275}\text{Cr}_{0,135})_2\text{Ti}_{0,96}$	—	—	4,793	7,743	1,615
MANENC (9)	1,96	—	—	0,84	0,20	$\text{Fe}_{1,96}(\text{Ti}_{0,84}\text{Mn}_{0,20})$	—	γ			

Tableau VII

Au microscope optique, l'alliage I monophasé présente le même aspect que l'alliage A (Fe_2Ti pur).

Le cliché de rayons X confirme une phase unique dont les réflexions sont celles d'une phase de Laves qui admet pour paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 4,796 \text{ \AA} \pm 0,002 \\ c &= 7,745 \text{ \AA} \pm 0,003 \\ c/a &= 1,615 \pm 0,002 \end{aligned}$$

L'analyse à la microsonde de Castaing conduit à la composition pondérale suivante :

Fe ... 59,3 %
Ti ... 35,1 %
Si ... 10,6 %

ce qui, ramené à trois atomes, correspond à la formule du type AB_2
 $(\text{Fe}_{0,73} \text{Si}_{0,26})_2 \text{Ti}_{1,01}$.

Comme BARDOS, nous trouvons que le silicium se substitue au fer dans la phase de Laves Fe_2Ti .

III.3.3.1.2. - Substitution en manganèse (alliages B, C, F et G)

Les alliages B, C, F et G (tableau VII) contiennent du fer, du titane et du manganèse⁽²⁰⁾. La phase de Laves n'est présente que dans les alliages B, C et G ; l'alliage F contient une phase χ unique que nous étudierons plus loin.

La teneur en manganèse de ces alliages a été calculée dans l'hypothèse d'une substitution de cet élément au titane.

Ces alliages polis et attaqués présentent au microscope optique une structure biphasée. Les alliages B et C (*figures III.3 et III.4*) sont constitués de gros nodules clairs dans une matrice plus sombre.

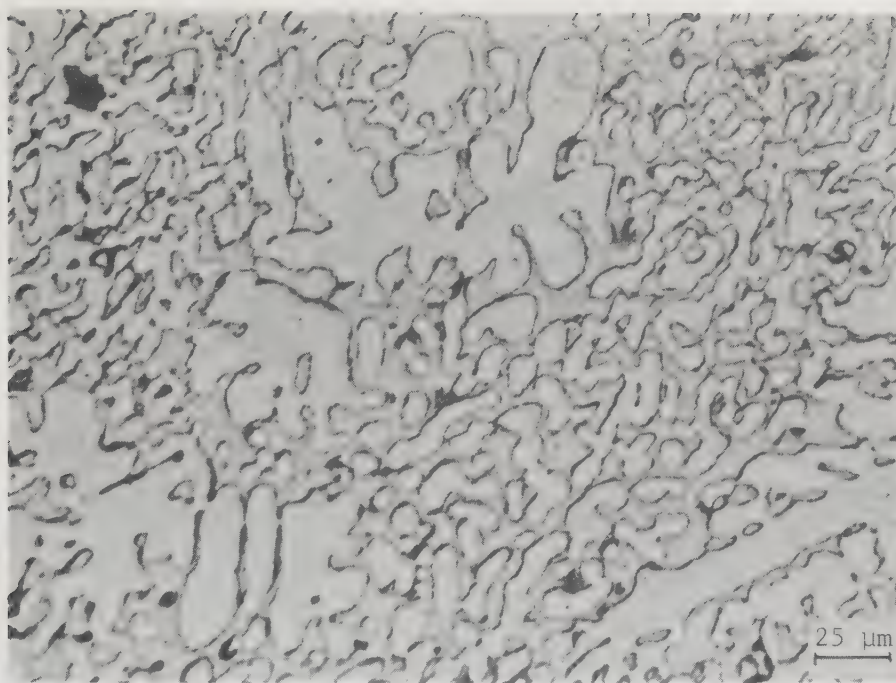


Figure III.3 : Structure de l'alliage B maintenu 2 h. à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C.

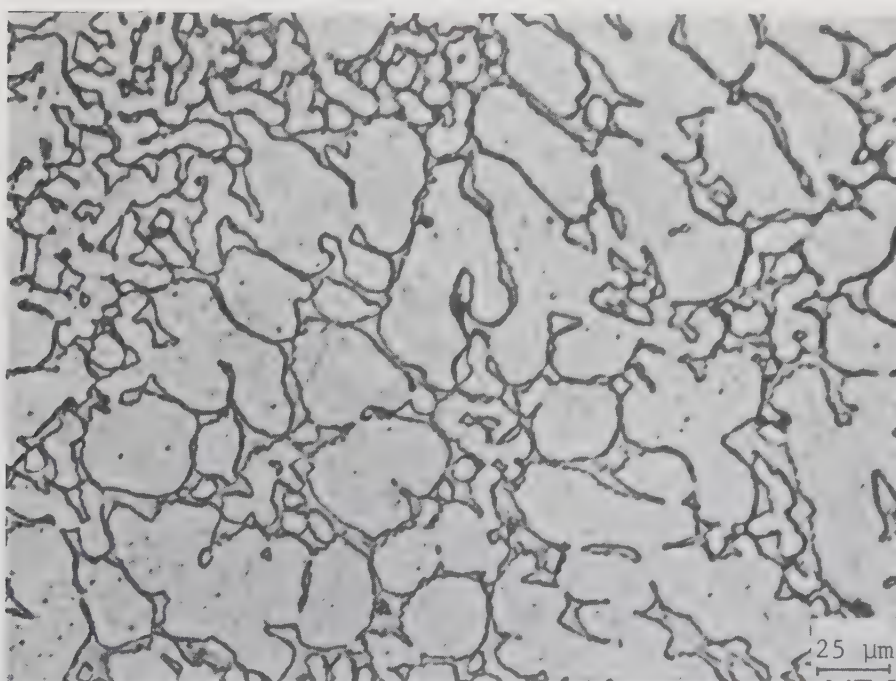


Figure III.4 : Structure de l'alliage C maintenu 2 h. à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C.

Les diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur ces deux alliages correspondent à la superposition des réflexions sélectives de la ferrite et de la phase de Laves. La présence de ferrite se traduit par un élargissement de la réflexion (11.2) du composé Fe_2Ti (*figure III.5*) sur le cliché photographique obtenu à l'aide d'une chambre Seeman Bohling. Les valeurs des paramètres de la phase de Laves, calculées à partir de ce cliché, sont reportées dans le tableau VIII.

alliage	a en $\text{\AA}$	c en $\text{\AA}$	c/a	substitution "y"
A	$4,806 \pm 0,003$	$7,840 \pm 0,003$	$1,631 \pm 0,002$	0
C	$4,794 \pm 0,002$	$7,815 \pm 0,002$	$1,630 \pm 0,001$	0,07
B	$4,785 \pm 0,002$	$7,806 \pm 0,002$	$1,631 \pm 0,001$	0,17
G	$4,789 \pm 0,002$	$7,810 \pm 0,002$	$1,631 \pm 0,001$	0,12

Tableau VIII

Les expériences effectuées à la microsonde soit par images X, soit par analyses ponctuelles, montrent que les nodules de ces alliages, plus chargés en titane que la matrice ferritique, correspondent à la phase de Laves (*figure III.6*) et permettent d'atteindre la composition des deux phases en présence (tableau IX). On montre que le manganèse se substitue au titane.

Alliage	micro. optique	phase d'après R.X.	% Mn poids	% Ti poids	% Fe poids	Formule de la phase de Laves
B	nodule	Laves	5,8	21,4	72,3	$\text{Fe}_{2,09} (\text{Ti}_{0,72} \text{Mn}_{0,17})$
	matrice	α	8,1	4,1	87,2	
C	nodule	Laves	2,4	25,2	73,5	$\text{Fe}_{2,09} (\text{Ti}_{0,84} \text{Mn}_{0,07})$
	matrice	α	3,4	6,5	90,1	

Tableau IX

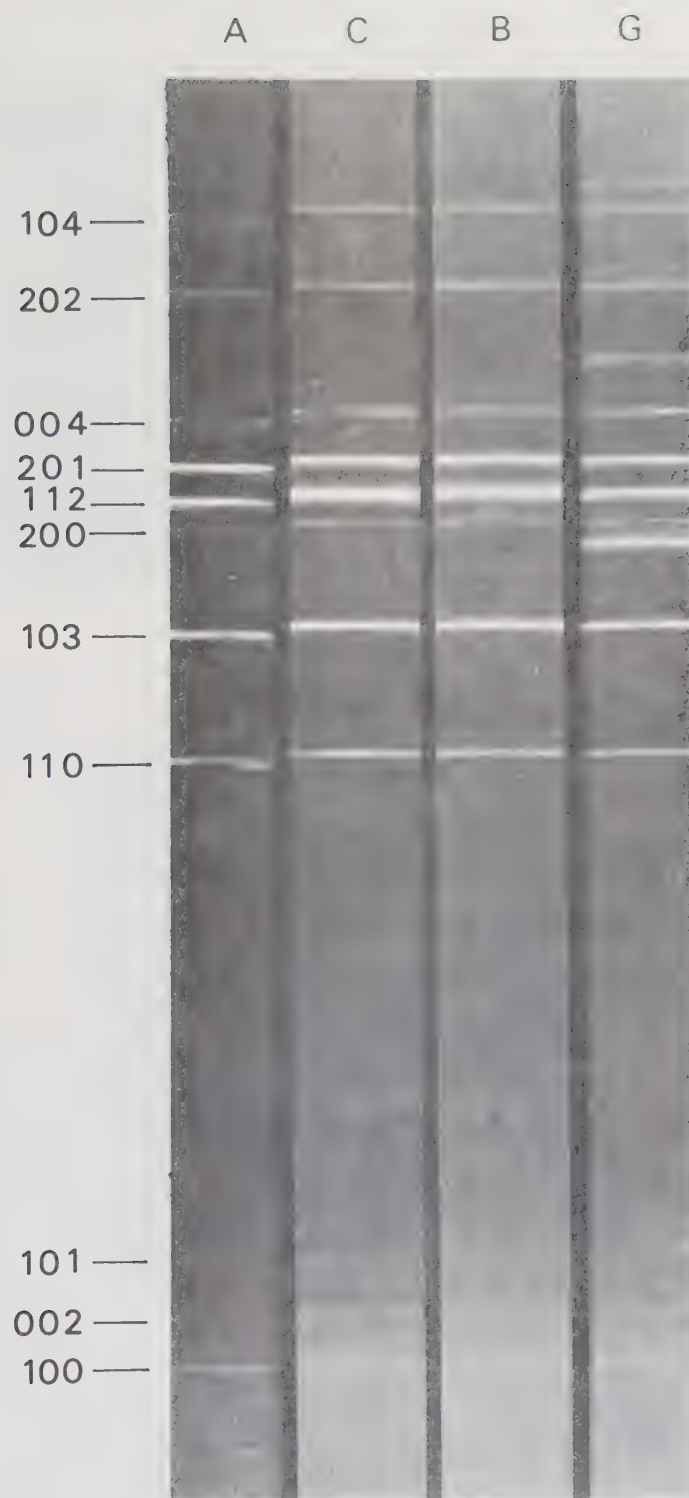
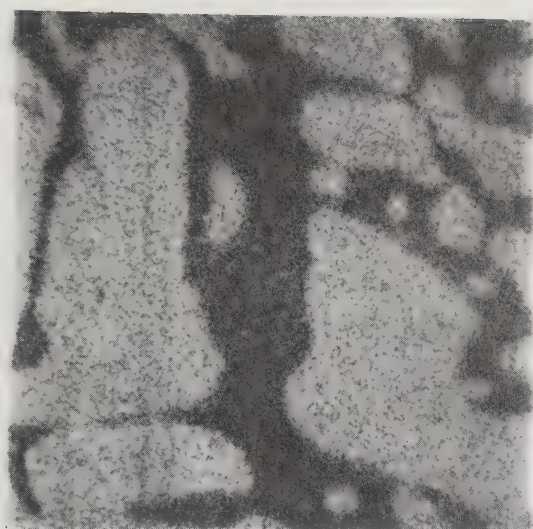
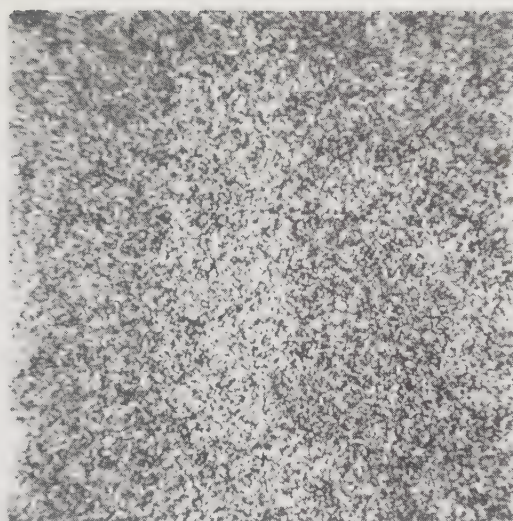


Figure III.5 : Cliché de diffraction des rayons X des alliages A, B, C et G - rayonnement K_{α} Co.



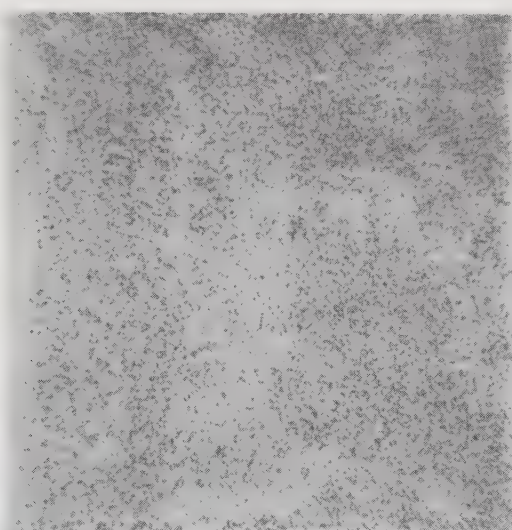
Ti

15 μm



Mn

15 μm



Fe

15 μm

Figure III.6 : *Alliage B maintenu 2 h. à 1150°C, trempé à l'eau à 20°C - Images X par microsonde.*

La comparaison des tableaux VII et VIII met en évidence une nette décroissance des paramètres a et c en fonction de la fraction substituée " y " de manganèse présent dans les phases de Laves. Le rapport c/a reste sensiblement constant : $c/a = 1,631 \pm 0,002$. La valeur de " y " est voisine de 0,07 pour l'alliage C et de 0,17 pour l'alliage B (*figure III.7*).

Cette remarque est importante car, comme l'ont montré SHARON et TSUEI⁽²¹⁾, la substitution du manganèse au fer est possible mais, dans ce cas, ils observent une croissance des paramètres en fonction du taux de substitution du manganèse. Pour des substitutions très importantes, cette phase a des paramètres qui tendent vers ceux de la phase de Laves Mn_2Ti . Il faut donc retenir que, lorsque l'analyse ponctuelle n'est pas possible, c'est la valeur des paramètres qui permet de choisir entre la substitution du manganèse au fer ou au titane.

L'alliage G qui, comme nous le verrons plus loin, contient à la fois la phase de Laves et la phase χ ne se prête pas à l'analyse ponctuelle à la microsonde. Les paramètres de la phase de Laves de cet alliage, mesurés sur les clichés de diffraction des rayons X, ont pour valeur :

$$\begin{aligned} a &= 4,789 \text{ \AA} \pm 0,002 \\ c &= 7,810 \text{ \AA} \pm 0,002 \\ c/a &= 1,631 \pm 0,001 \end{aligned}$$

Notons que MANENC⁽⁹⁾, dans l'étude d'alliages ternaires Fe-Mn-Ti, avait déjà montré la substitution possible du manganèse au titane dans les phases de Laves Fe_2Ti . A partir des analyses chimiques et ponctuelles effectuées par cet auteur, nous avons établi la formule $Fe_{1,96} (Ti_{0,84} Mn_{0,20})$ analogue à celle que nous avons obtenue nous-même.

III.3.3.1.3 - Substitution en chrome (alliage J)

L'alliage J a été préparé à partir d'un mélange fer-titane-chrome dont les proportions ont été calculées dans l'hypothèse d'une substitution du chrome au fer. Au microscope optique, après polissage et attaque, cet alliage apparaît monphasé et poreux.

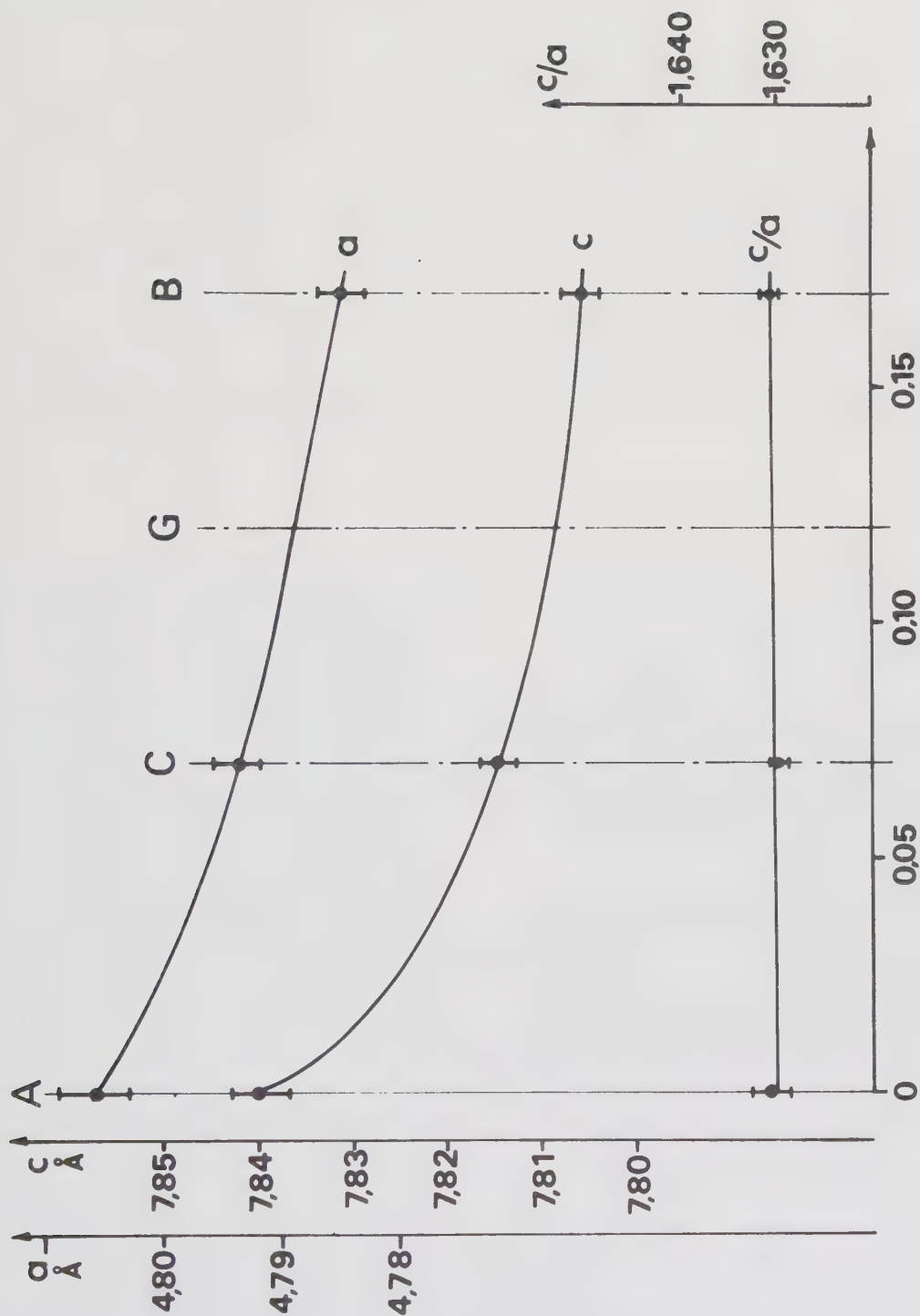


Figure III.7 : Valeurs des paramètres a , c et c/a de $\text{Fe}_2(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)$ en fonction du taux de substitution en manganèse y .

Les clichés de diffraction des rayons X ne comportent que les réflexions sélectives de la phase de Laves Fe_2Ti . Ses paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 4,799 \text{ \AA} \pm 0,002 \\ c &= 7,800 \text{ \AA} \pm 0,002 \\ c/a &= 1,625 \pm 0,001 \end{aligned}$$

L'analyse à la microsonde de Castaing donne, pour cette phase, la composition suivante :

Fe ... 55,96 % ; Cr ... 7,83 % ; Ti ... 36,21 %

ce qui, ramené à trois atomes, correspond à :

Fe ... 1,72 at. ; Cr ... 0,24 at. ; Ti ... 1,04 at.

ce qui peut encore s'écrire : $(\text{Fe}_{0,86} \text{Cr}_{0,12})_2 \text{Ti}_{1,04}$.

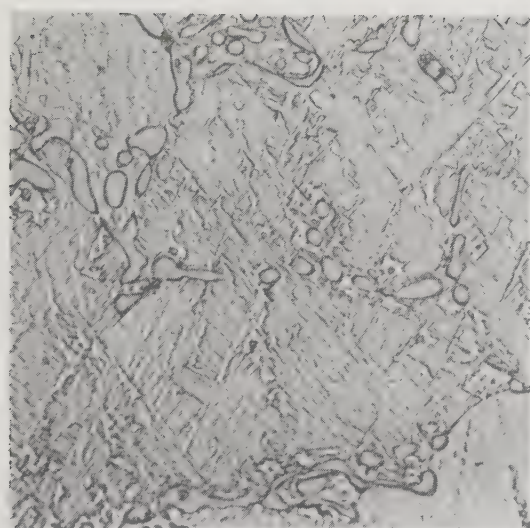
III.3.3.2. - Substitution de deux éléments

III.3.3.2.1.- Substitution en silicium et en manganèse (alliages D, E et H)

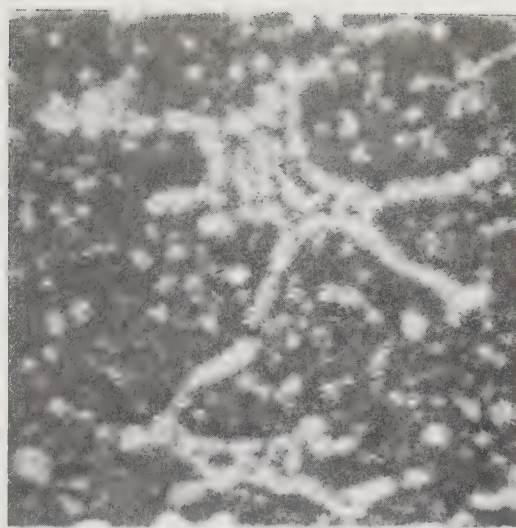
Les alliages entièrement martensitiques contiennent du fer, du silicium, du manganèse et du titane. Comme nous l'avons vu, on peut y déceler la présence de phase de Laves Fe_2Ti soit dans l'état trempé, dans le cas où les taux de Mn ou de Ti sont trop élevés, soit dans l'état revenu, auquel cas, elle se forme au cours du survieillissement à basse température.

La *figure III.8* montre l'alliage 9 dans l'état trempé après 2 h à 1150°C.

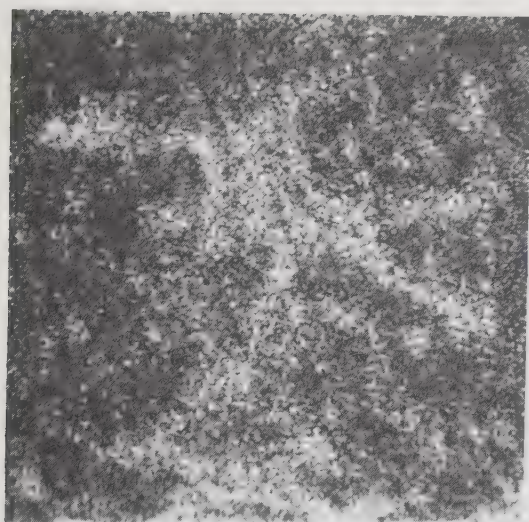
La micrographie " α " rappelle la structure de l'alliage formé d'austénite partiellement transformée en martensite α' et ϵ et de phase de Laves précipitée aux anciens joints de phase δ .



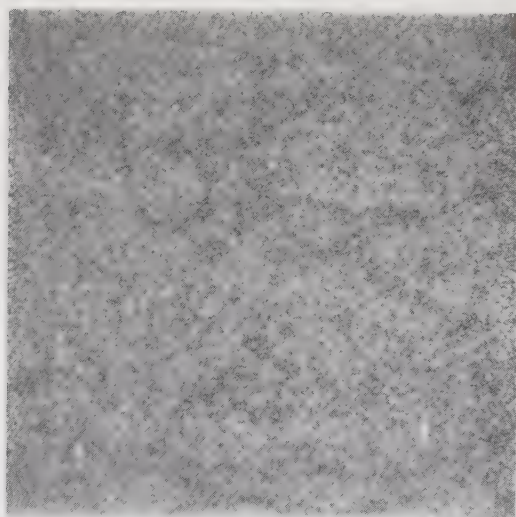
(a) 15 μm



(b) 15 μm



(c) 15 μm



(d) 15 μm

Figure III.8 : Alliage 9 maintenu 2 heures à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C.

- a) Structure de trempe de l'alliage,
- b) Image X en titane par microsonde,
- c) Image X en silicium par microsonde,
- d) Image X en manganèse par microsonde.

L'image X en titane (photographie "b") confirme la présence de phase de Laves riche en Ti aux anciens joints δ . L'image X en silicium (photographie "c") met en évidence une forte concentration de cet élément dans la phase de Laves. Enfin, la photographie "d" montre que la concentration est plus faible en manganèse dans les précipités que dans la matrice.

La présence de phase de Laves dans ce type d'alliage justifie l'étude de l'influence de la présence simultanée de silicium et de manganèse dans les phases de Laves isomorphes de Fe_2Ti .

Les alliages D, E et H ont été préparés afin d'obtenir une phase de Laves de type Fe_2Ti doublement substituée.

L'examen au microscope optique de ces trois alliages révèle des structures polyphasées rappelant celles des alliages B et C (figure III.9.a, b et c).

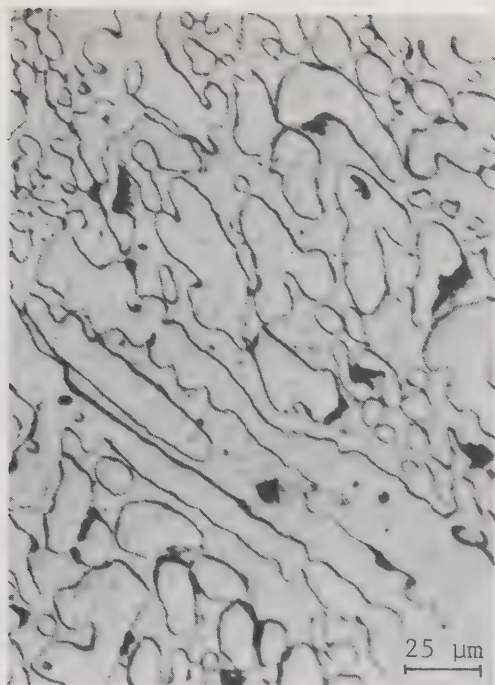
L'analyse par diffraction des rayons X montre que les alliages sont constitués essentiellement de deux phases, à savoir : le composé dérivé de Fe_2Ti et la ferrite.

Les images X obtenues à la microsonde permettent d'identifier la phase de Laves dans les nodules clairs des structures micrographiques (figure III.10). Les analyses ponctuelles conduisent aux compositions suivantes des phases de Laves (tableau X) :

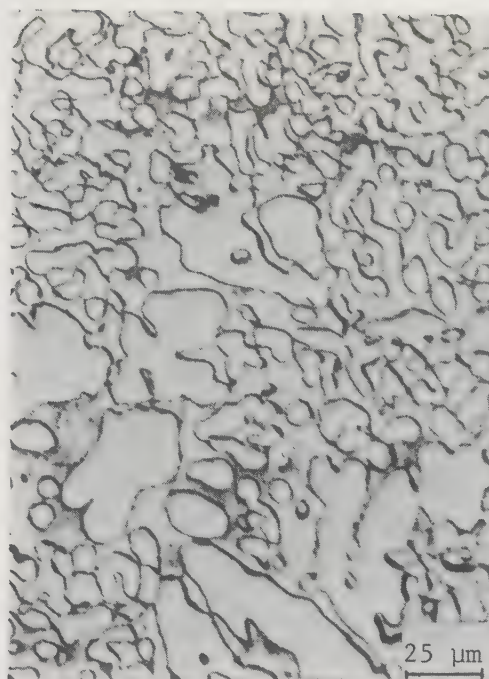
Alliage	% Fe poids	% Mn poids	% Ti poids	% Si poids	Phase de Laves
D	68,2	5,0	24,2	6,7	$(\text{Fe}_{0,89}\text{Si}_{0,17})_2 (\text{Ti}_{0,74}\text{Mn}_{0,13})$
E	70,7	6,2	24,6	2,7	$(\text{Fe}_{0,95}\text{Si}_{0,07})_2 (\text{Ti}_{0,77}\text{Mn}_{0,17})$
H	59,3	14,2	20,0	7,6	$(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,10})_2 (\text{Ti}_{0,62}\text{Mn}_{0,39})$

Tableau X

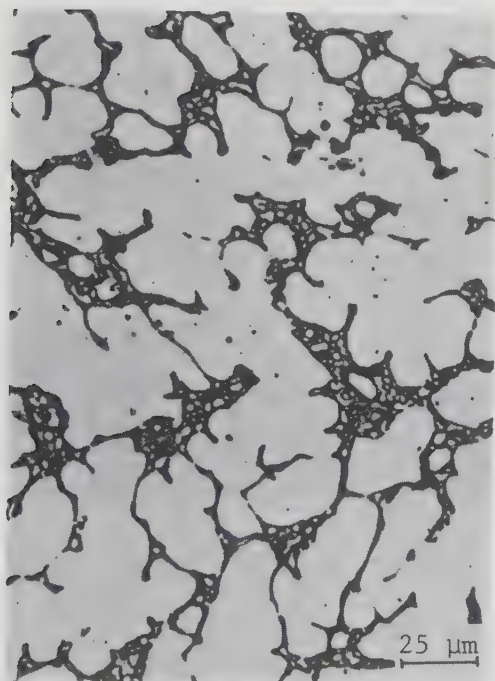
Nous proposons pour ces phases, dans la dernière colonne du tableau X, des formules chimiques rapportées à trois atomes. La substitution du manganèse



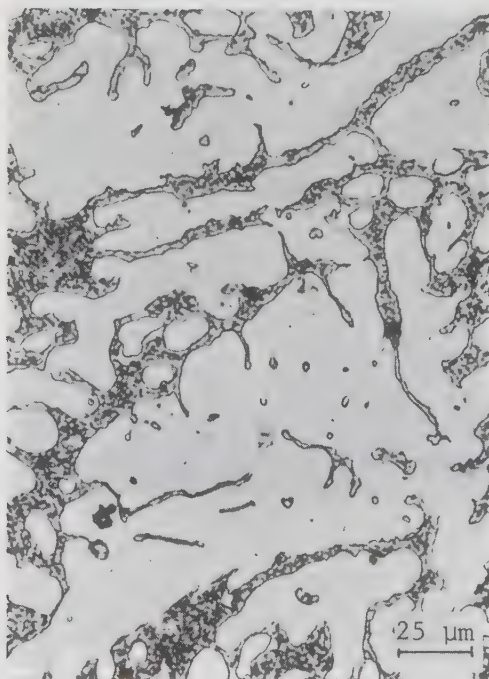
(a) *Alliage D*



(b) *Alliage E*

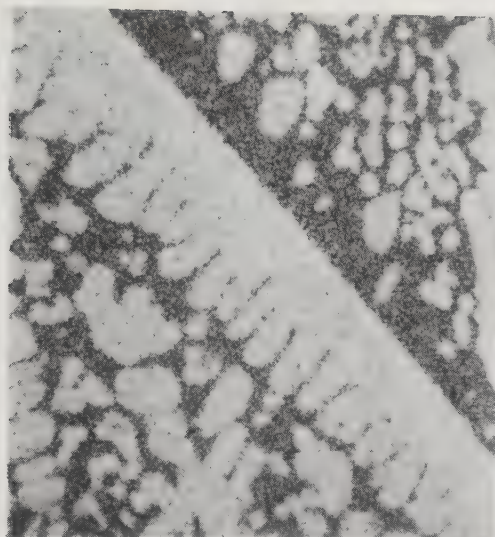


(c) *Alliage H*

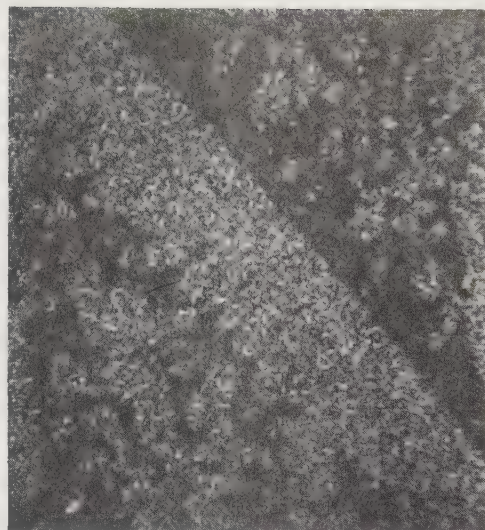


(d) *Alliage L*

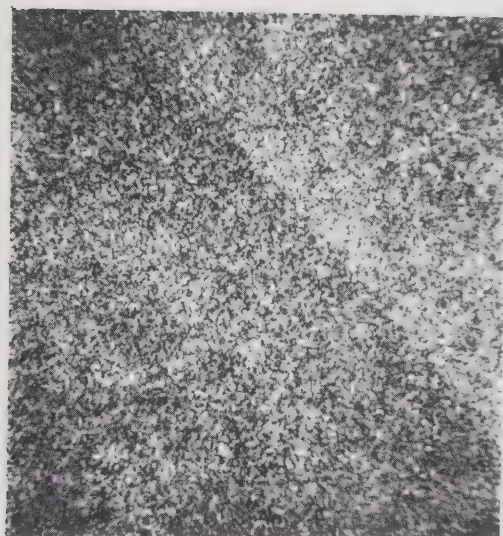
Figure III.9 : *Structure des alliages trempés à l'eau à 20°C après un maintien de 2 h. à 1150°C.*



Ti 30 μm



Si 30 μm



Mn 30 μm



Fe 30 μm

Figure III.10 : *Alliage D maintenu 2 h. à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C - Images X par microsonde.*

au titane et du silicium au fer semble tout à fait vraisemblable dans les alliages E et H. Elle paraît plus douteuse pour l'alliage D dans lequel une inversion entre manganèse et silicium rendrait mieux compte d'un composé stoechiométrique AB_2 . Il faut remarquer, toutefois, que la phase de Laves admet des écarts à la stoechiométrie compatibles avec notre formule générale.

III.3.3.2.2. - Substitution en silicium et en chrome (alliage M)

Les substitutions simultanées en silicium et en chrome ont été étudiées avec l'alliage M.

Il présente, en microscopie optique, une structure poreuse que l'analyse radiocristallographique permet d'identifier comme étant celle d'une phase de Laves dont les paramètres ont pour valeur :

$$\begin{aligned} a &= 4,793 \text{ \AA} \pm 0,002 \\ c &= 7,743 \text{ \AA} \pm 0,002 \\ c/a &= 1,615 \pm 0,001 \end{aligned}$$

L'analyse à la microsonde donne la composition suivante :

Fe ... 48,92 % ; Ti ... 33,05 % ; Si ... 11,11 % ; Cr ... 10,26 %

ce qui peut s'exprimer par une formule de type AB_2 :



Ce résultat est en accord avec les substitutions du chrome seul et du silicium seul que nous avons déjà déterminées. On ne peut envisager avec cet alliage une autre alternative de substitution.

MICHEL⁽²²⁾ avait déjà remarqué la substitution de ces deux éléments dans la phase de Laves d'équilibre obtenue au cours du survieillissement d'alliages Fe-Cr-Ti-Si, mais il n'avait pu préciser si le chrome se substituait au fer ou au titane.

III.3.3.2.3. - Substitution en manganèse et
en chrome (alliage K)

L'alliage K, préparé afin d'étudier la double substitution en manganèse et en chrome dans Fe_2Ti , présente une structure biphasée, (figure IV.10 bis), à partir de laquelle il n'a pas été possible d'effectuer d'analyses quantitatives à la microsonde.

La diffraction des rayons X confirme la présence de deux phases : un composé type Fe_2Ti en faible quantité et une phase χ , isomorphe de Mn_α , en plus grande quantité. Cet alliage rappelle l'alliage G formé lui-aussi de phase de Laves et de phase χ .

Il faut noter, pour ces deux alliages, l'absence de silicium, élément favorable à la formation de la phase de Laves.

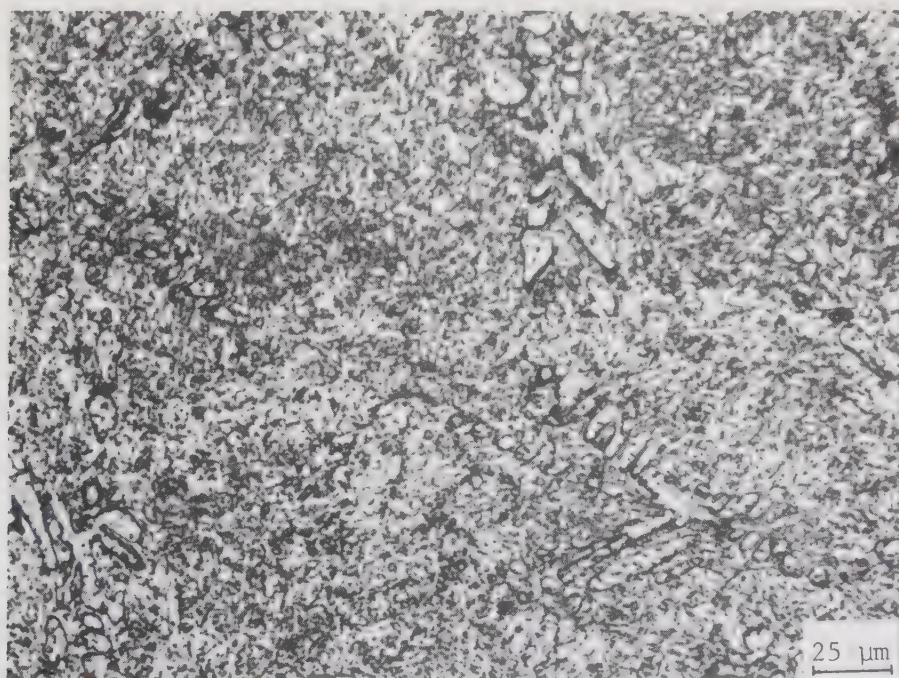


Figure III.10 bis : Structure de l'alliage K maintenu 2 h. à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C.

III.3.3.3. - Substitution de trois éléments

silicium, chrome et manganèse (Alliage L)

La présence simultanée de silicium, de chrome et de manganèse en plus du fer et du titane qui correspond aux alliages ferrito-martensitiques nous a amené à étudier la substitution de ces trois éléments dans la phase de Laves Fe_2Ti .

L'alliage L préparé à cet effet présente au microscope optique une morphologie biphasée qui rappelle celle des alliages B, C, D, E et H (*figure III.8.d*). Les nodules de phase de Laves apparaissent plus clairs que la matrice ferritique.

L'analyse radiocristallographique conduit, pour la phase de Laves, aux paramètres suivants :

$$\begin{aligned}a &= 4,777 \text{ \AA} \pm 0,002 \\c &= 7,790 \text{ \AA} \pm 0,002 \\c/a &= 1,631 \pm 0,001\end{aligned}$$

La composition résultant des analyses ponctuelles à la microsonde de Castaing est la suivante (% pond.) :

$$\begin{aligned}\text{Fe} \dots 57,47 \% & \quad ; \quad \text{Cr} \dots 7,16 \% & \quad ; \quad \text{Si} \dots 5,50 \% & \quad ; \quad \text{Ti} \dots 29,10 \% \\& & & & & & & \text{Mn} \dots 3,75 \%\end{aligned}$$

soit, pour trois atomes :

$$\begin{aligned}\text{Fe} \dots 1,52 \text{ at.} & \quad ; \quad \text{Cr} \dots 0,20 \text{ at.} & \quad ; \quad \text{Si} \dots 0,28 \text{ at.} & \quad ; \quad \text{Ti} \dots 0,90 \text{ at.} \\& & & & & & & \text{Mn} \dots 0,10 \text{ at.}\end{aligned}$$

Il n'y a qu'une seule manière de grouper les différents éléments pour formuler cette phase de Laves triplement substituée :



Ce dernier alliage confirme et résume les résultats obtenus sur tous les autres. Le silicium et le chrome se substituent au fer et le manganèse au titane.

Si on appelle "x" la proportion d'atomes de silicium substitués au fer, "t" la proportion d'atomes de chrome substitués au fer, et "y" la proportion d'atomes de manganèse substitués au titane, toutes les phases de Laves peuvent être représentées par la forme générale :



III.4 - LA PHASE γ

III.4.1. - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

La première phase γ fut découverte dans un alliage ternaire Cr-Mo-Fe⁽²³⁾ en 1949. Sa structure, analogue à celle du manganèse α , est cubique centrée et contient 52 atomes par maille. La phase γ de formule $\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}\text{Fe}_{36}$ fut étudiée par KASPER⁽²⁴⁾ par diffraction des rayons X et des neutrons. Sa structure, de groupe spatial $I \bar{4} 3 m$, appartient à la classe A 12 du Strukturbericht.

Lorsque l'origine est placée au centre d'inversion($\bar{4} 3m$), la position des atomes dans la structure est la suivante (figure III.11) :

- . 2 atomes (X) en 2(a) : 0, 0, 0 ;
- . 8 atomes (A) en 8(c) : x, x, x ; x, $\bar{x}$, $\bar{x}$; $\bar{x}$, x, $\bar{x}$; $\bar{x}$, $\bar{x}$, x ;
x = 0,317
- . 24 atomes (D_1) en 24(g) : x, x, z ; z, x, x ; x, z, x ; $\bar{x}$, x, $\bar{z}$;
 $\bar{z}$, x, $\bar{x}$; $\bar{x}$, z, $\bar{x}$; x, $\bar{x}$, $\bar{z}$; z, $\bar{x}$, $\bar{x}$;
x, $\bar{z}$, $\bar{x}$; $\bar{x}$, $\bar{x}$, z ; $\bar{z}$, $\bar{x}$, x ; $\bar{x}$, $\bar{z}$, x ;
x = 0,336 z = 0,282
- . 24 atomes (D_2) en 24(g) : identiques aux atomes (D_1)
x = 0,089 z = 0,278

Les positions équivalentes sont : $0, 0, 0$; $1/2, 1/2, 1/2$;

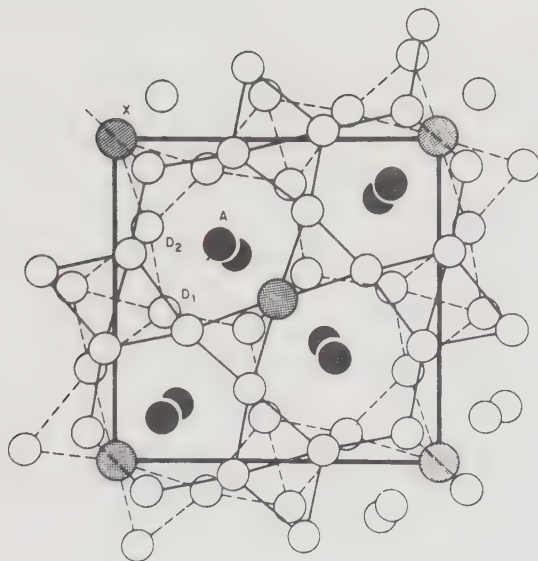


Figure III.11 : *Schéma de la maille de phase X.*

III.4.2. - CONDITIONS DE FORMATION ET IDENTIFICATION

La phase χ que nous avons décelée dans les alliages biphasés ferrito-martensitiques apparaît dans la ferrite au cours du survieillissement à basse température.

La très faible fraction volumique de phase χ formée au cours du revenu ne permet pas l'identification par diffraction des rayons X.

Nous l'avons d'abord observée en microscopie électronique et identifiée ensuite à partir des clichés de microdiffraction des électrons⁽²⁵⁾.

Cette phase n'a jamais été observée dans d'autres conditions.

III.4.3. - COMPOSITION CHIMIQUE

Phase χ du diagramme Fe-Mn-Ti⁽²⁰⁾

Nous avons préparé des alliages constitués de fer, de manganèse et de titane afin d'obtenir une phase χ .

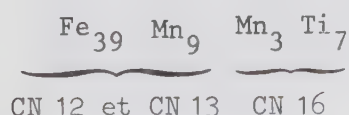
L'alliage F, constitué d'une seule phase poreuse, présente sur les diagrammes de diffraction des rayons X, effectués aussi bien sur l'alliage trempé depuis 1150°C que sur l'alliage trempé et revenu 16 heures à 600°C, des réflexions sélectives qui s'interprètent comme appartenant à un réseau cubique centré de paramètre $a = 8,9 \text{ \AA}$. Les intensités des raies sont analogues à celles des réflexions du manganèse α cubique centré de paramètre $a = 8,92 \text{ \AA}$ (figure III.12), cette structure est caractéristique des phases χ de type $\text{Cr}_{12} \text{Mo}_{10} \text{Fe}_{36}$.

L'analyse à la microsonde donne pour cette phase χ la composition pondérale : Fe ... 70 % ; Mn ... 20,5 % ; Ti ... 10,8 % .

Cette composition, ramenée à 58 atomes, correspond à :
39 atomes de fer, 12 atomes de manganèse et 7 atomes de titane.

Les travaux de KASPER sur les structures de type Mn_α montrent que la maille contient 10 atomes de nombre de coordination 16, notés CN 16, (atomes A et X), 24 atomes de nombre de coordination 13, CN 13, (atomes D_1), et enfin, 24 atomes CN 12 (atomes D_2). Ils montrent également que les atomes de plus grands rayons ont tendance à occuper les sites de plus grands nombres de coordination alors que les petits occupent les sites de plus petits nombres de coordination.

En partant de cette hypothèse, la phase χ de l'alliage F peut s'écrire :



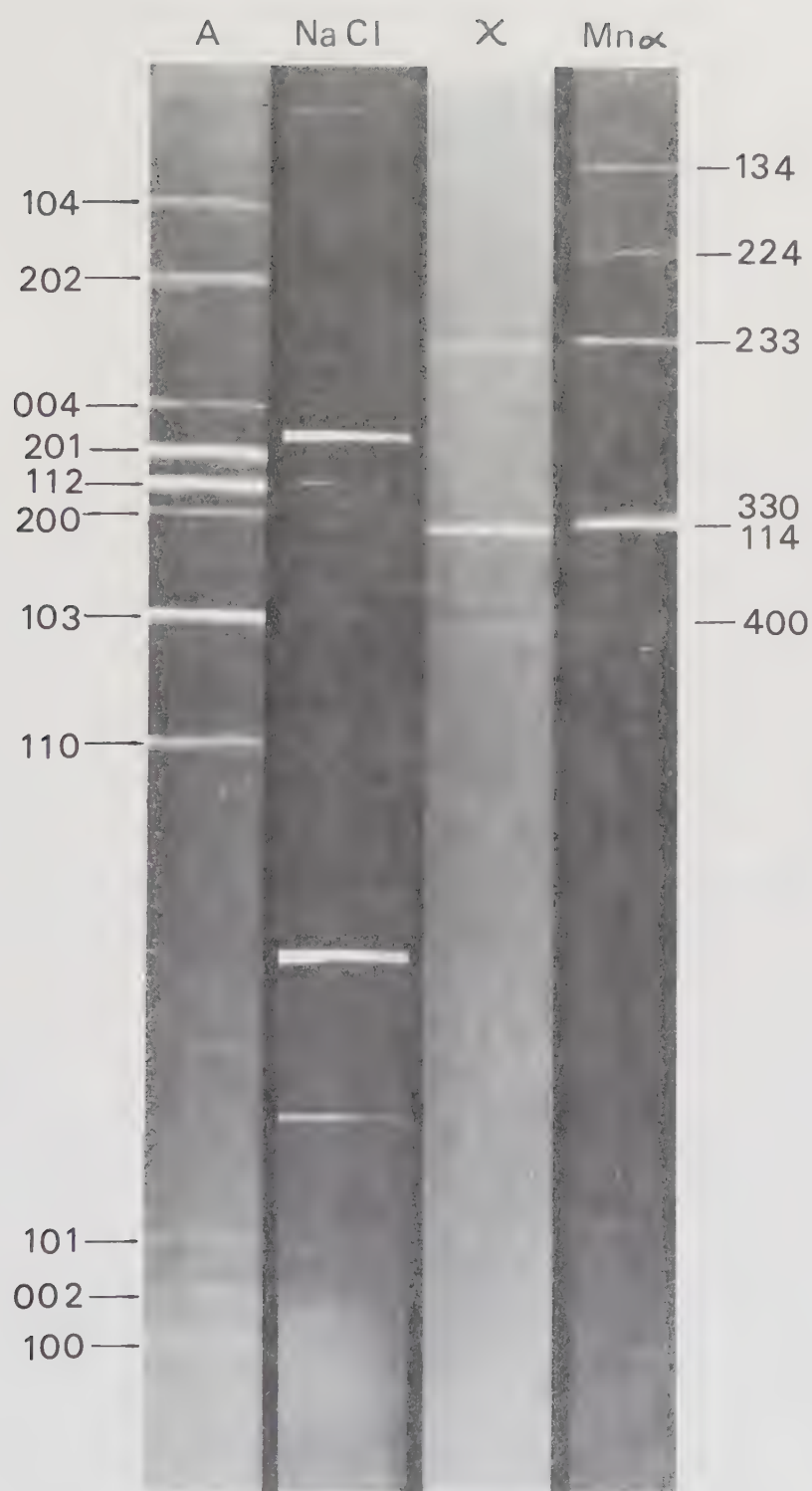


Figure III.12 : Cliché de diffraction des rayons X des alliages F (phase X), A (Fe₂Ti), du manganèse α et de NaCl anhydre. Rayonnement K_α du Co.

La présence de manganèse sur des sites très différents est à rapprocher de l'existence de la variété allotropique du manganèse α qui est précisément l'exemple le plus simple de cette structure cubique centrée à 58 atomes par maille. Le domaine d'existence de la phase χ du diagramme ternaire Fe-Mn-Ti semble être relativement étendu ; nous avons préparé les phases suivantes :



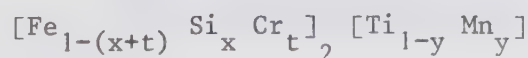
L'alliage G constitue un intermédiaire entre l'alliage F, composé uniquement de phase χ , et les alliages A, B et C, composés uniquement de phase de Laves. Il est biphasé et, sur les clichés de diffraction des rayons X (*figure III.13*), les réflexions sélectives des deux phases Fe_2Ti et χ se superposent.

Notons ici que MANENC⁽⁹⁾ a obtenu un durcissement au cours du revenu d'alliages Fe-Mn-Ti. Il interprète ce durcissement par la précipitation d'une phase qu'il n'a pas identifiée. Les distances interréticulaires de la phase qu'il a observée correspondent à une structure cubique centrée type Mn_α , et il est fort probable qu'il s'agisse d'une phase χ .

III.5 - CONCLUSION

Nous avons montré, dans ce chapitre, que le manganèse entre fortement en substitution dans les précipités métastables isomorphes de Fe_3Si .

Il est possible de substituer tous ces éléments présents dans nos alliages dans la phase Fe_2Ti . Les substitutions sont telles que cette phase peut se formuler par l'équation générale :



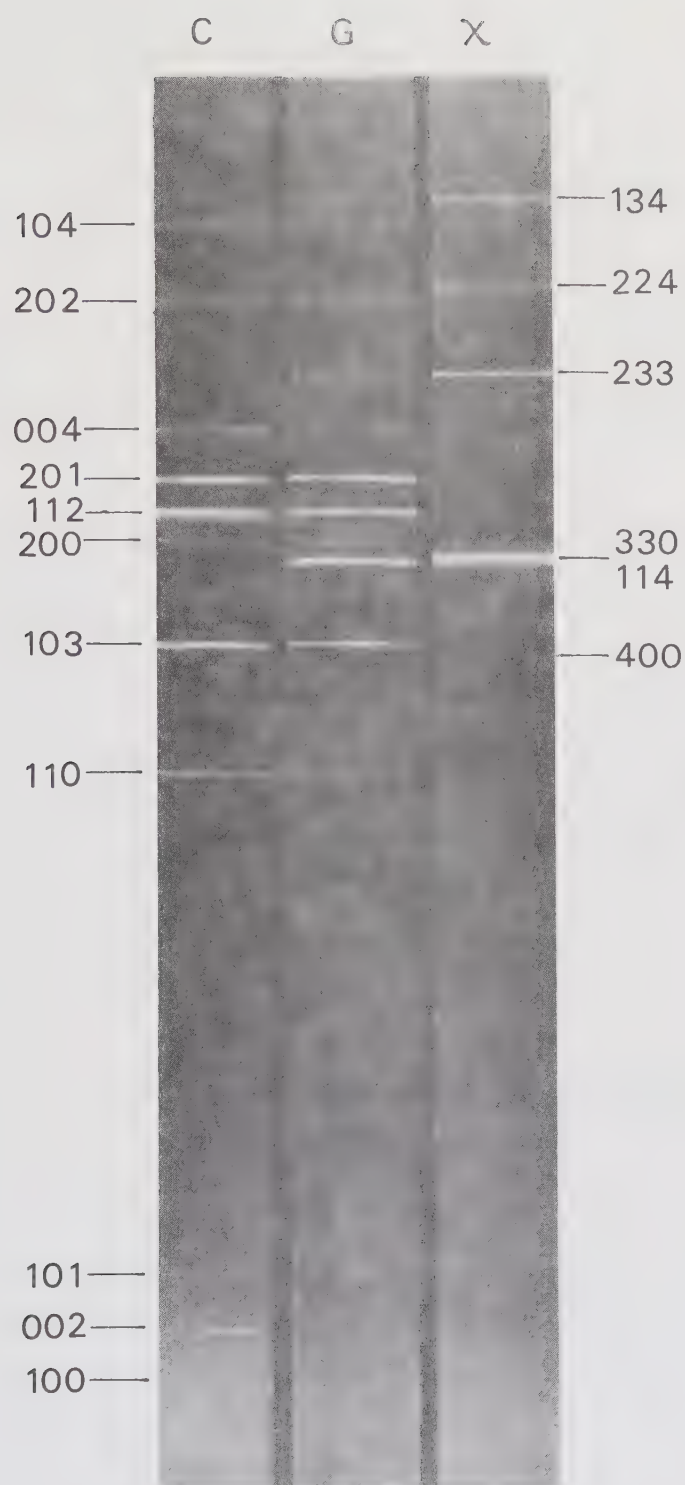


Figure III.13 : Cliché de diffraction des rayons X des alliages C
(Fe_2Ti substitué), G (Fe_2Ti substitué + phase X)
et F (phase X).

Cependant, la substitution du manganèse au titane ne peut se faire complètement et elle semble se limiter à "y" = 0,20 , ce qui correspond à 7,4 % de Mn. Au-delà de cette limite, on obtient une nouvelle phase cubique centrée de type Mn_{α} apparentée aux phases χ .

Nous avons mis également en évidence cette phase dans le diagramme quaternaire Fe-Cr-Mn-Ti.

Dans le diagramme ternaire Fe-Mn-Ti, le domaine de la phase de Laves Fe_2Ti semble limité vers les teneurs croissantes en Mn par un domaine de phase χ assez large ; nous avons pu préparer d'autres phases telles que : $Mn_{30} Fe_{21} Ti_7$; $Mn_{40} Fe_{13} Ti_5$ et $Mn_{44} Fe_7 Ti_7$.

Il est important de remarquer que le silicium semble nécessaire à la formation de phase de Laves dans les alliages ternaires Fe-Mn-Ti à plus de 8 % de Mn et dans les alliages quaternaires Fe-Cr-Mn-Ti. Son absence conduit à la formation de la phase χ aux dépens de la phase de Laves.

Dans les alliages que nous avons étudiés au chapitre II, nous retrouvons toutes ces phases ; c'est ainsi que nous rencontrons toujours des précipités de phases de Laves à haute température dans les alliages les plus chargés soit en Ti, soit en Mn. Cette phase qui contient tous les éléments en substitution peut diminuer la teneur de la matrice en Si et supprimer le durcissement structural dû à la précipitation de Fe_3Si .

Au cours du survieillissement des alliages biphasés Fe-Cr-Mn-Si et Ti, nous avons vu qu'il y avait apparition de phase χ dans la ferrite. Celle-ci ne se forme que lorsque la précipitation métastable a éliminé le silicium de la matrice. Celle-ci est alors essentiellement composée de Fe, Cr, Mn et Ti. Le survieillissement des alliages martensitiques Fe-Mn-Si et Ti fait apparaître, après redissolution des précipités métastables de Fe_3Si , la phase de Laves d'équilibre Fe_2Ti vraisemblablement substituée en Si en Mn.

CHAPITRE IV

LES MÉCANISMES DE TRANSFORMATION

-o0o-

IV.1 - INTRODUCTION

Nous allons décrire dans ce chapitre les diverses transformations de phase que subissent les alliages au cours des traitements thermiques, depuis la mise en solution jusqu'à un état aussi proche que possible de l'état d'équilibre après revenu.

Nous évoquerons rapidement les transformations déjà étudiées auparavant et nous insisterons plus particulièrement sur les autres transformations qui ont lieu, pour la plupart, au cours du vieillissement.

La succession des nombreuses transformations de phase a été vérifiée à partir d'analyses dilatométriques. Ces expériences complètent et confirment les résultats obtenus par toutes les autres méthodes expérimentales.

IV.2 - TRAITEMENT DE MISE EN SOLUTION A HAUTE TEMPERATURE

D'une façon générale, on attend de ce traitement la mise en solution des composés intermétalliques qui ont pu se former entre les différents éléments d'alliages. On souhaite obtenir soit une solution solide monophasée austénitique pour les alliages sans chrome, soit une structure biphasée - solution solide austénitique et solution solide ferritique δ - pour les alliages contenant du chrome.

Comme nous l'avons déjà signalé, aussi bien les alliages martensitiques que les alliages ferrito-martensitiques contiennent du titane, du silicium et du manganèse en quantités trop élevées pour que le traitement effectué à haute température conduise à une redissolution complète du composé intermétallique type Fe_2Ti . La présence en très faible quantité de cette phase de Laves n'est cependant pas un obstacle à l'étude complète des transformations de phase de ces alliages.

La figure IV.1 illustre schématiquement la position de nos deux familles d'alliages par rapport à une représentation simplifiée du diagramme d'équilibre à 1150°C , température à laquelle nous avons effectué les traitements de mise en solution.

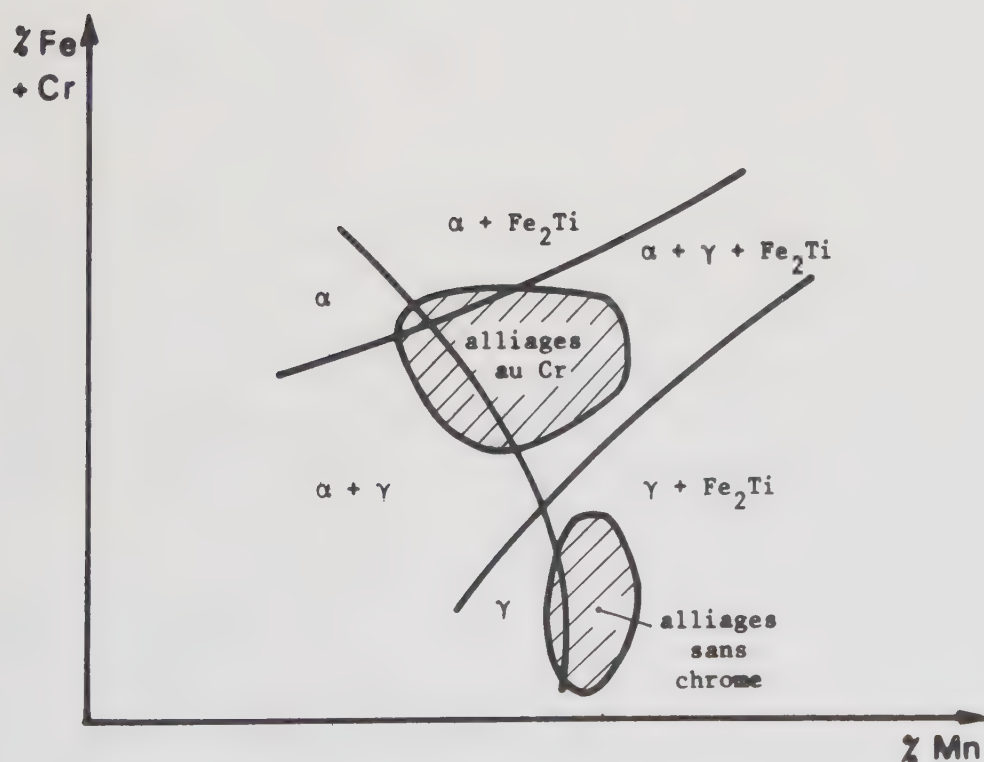


Figure IV.1 : Diagramme schématique d'équilibre à 1150°C de nos alliages.

Quelques alliages moins riches en Mn, Ti et Si, élaborés récemment, ont montré qu'effectivement, les structures à 1150°C étaient exclusivement austénitiques dans les alliages sans chrome et exclusivement austénito-ferritiques dans les alliages au chrome.

Nous avons pu également vérifier, dans les alliages biphasés ferrito-martensitiques, qu'une élévation de la température de mise en solution conduisait à un accroissement de la fraction volumique de ferrite δ (voir chapitre II).

IV.3 - LA TREMPE

Au cours de la trempe à l'eau consécutive au traitement de mise en solution à 1150°C, l'austénite se transforme complètement en martensite en lattes, cubique centrée. Dans les alliages contenant du chrome, nous n'avons jamais décelé par diffraction des rayons X la présence d'austénite résiduelle.

Dans les nuances sans chrome, la diffraction des rayons X révèle la seule présence de martensite en lattes, cubique centrée dans les alliages 6 et 7 (8,9 % et 11,5 % de Mn). Dans les alliages 8 et 9 (21,7 % et 22 % de Mn), on décèle, au côté de la martensite, la présence d'austénite résiduelle, susceptible comme nous le verrons de se transformer en martensite hexagonale " ϵ " sous l'effet d'un écrouissage aussi léger qu'un simple polissage. La quantité d'austénite résiduelle croît avec la teneur en manganèse des alliages sans chrome.

IV.4 - LE REVENU

IV.4.1. - PRECIPITATION METASTABLE

Les alliages trempés depuis 1150°C sont dans un état métastable. Les phases en présence sont sursaturées en silicium et en titane à la température ambiante. Le revenu vers 500°C des alliages amorce le retour à l'équilibre par la précipitation transitoire du composé métastable type Fe_3Si . Cette précipitation est responsable d'un important durcissement structural des alliages.

Ce nouvel état métastable a été observé exclusivement dans la ferrite des nuances biphasées au chrome et dans la martensite en lattes des alliages sans chrome.

IV.4.2. - TRANSFORMATION $\alpha' \rightarrow \gamma$ AU CHAUFFAGE

La réversion de la martensite en austénite au cours des revenus se manifeste dans les deux catégories d'alliages.

La présence de manganèse entraîne un élargissement important du domaine de stabilité de l'austénite.

Nous superposons sur le diagramme d'équilibre les lignes de début de transformation martensitique (M_s) et le début de réversion de la martensite en austénite (A_s) telles que les rapporte HANSEN⁽⁶⁾, (figure IV.2).

Aux températures inférieures à A_s , le point figuratif de l'alliage se trouve à l'intérieur du domaine d'équilibre $\alpha + \gamma$, la formation d'austénite à partir de la martensite ne se fait pas par cisaillement mais par germination et croissance. La cinétique de cette transformation est très lente.

Au contraire, au-dessus de A_s , la réversion de la martensite s'effectue par un mécanisme de cisaillement instantané.

Dans les alliages martensitiques Fe-Mn-Si-Ti, le domaine de température de 415°C à 520°C où les revenus isothermes sont effectués correspond au domaine d'équilibre $\alpha + \gamma$. La température A_s pour ces alliages, comme le montreront les courbes de dilatométrie différentielle, est située aux environs de 650°C et la transformation de la martensite en austénite au cours des revenus se fait très lentement par germination et croissance. Par contre, dans les alliages Fe-Cr-Mn-Si-Ti, la température A_s est située très près de la température de revenu et la transformation de la martensite en austénite est beaucoup plus rapide.

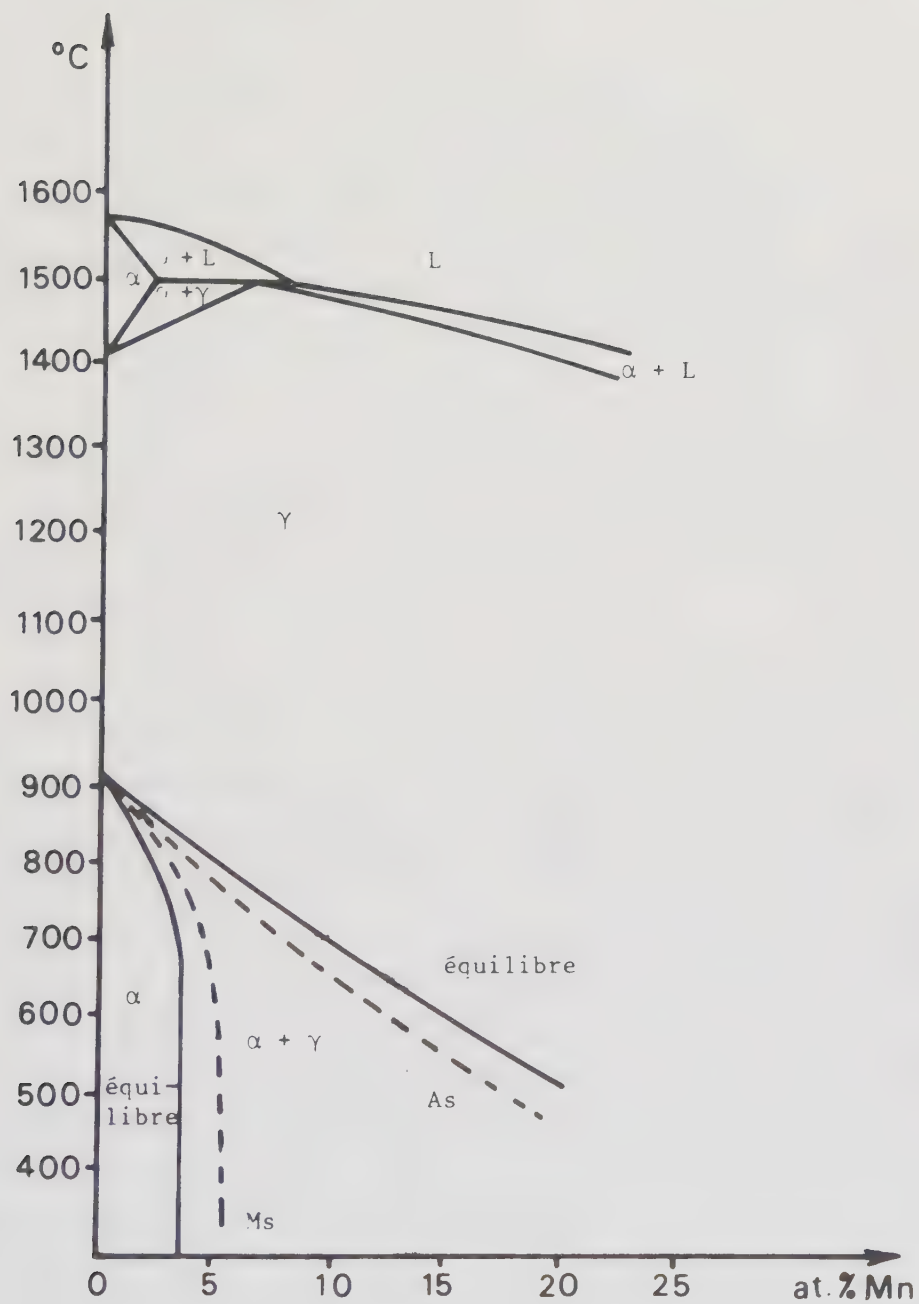


Figure IV.2 : *Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Mn riches en fer.*

Il est même vraisemblable que, pour les revenus à la plus haute température, dans les alliages les plus riches en Mn, le mécanisme de cisaillement intervienne partiellement au cours de la transformation.

IV.4.2.1. - Les alliages biphasés Fe-Cr-Mn-Si-Ti

La transformation dans ces alliages peut être rapide. Par diffraction des rayons X, la présence d'austénite est décelable soit après 2 heures de revenu à 450°C pour l'alliage 5 (16,6 % de Mn), soit après 32 heures de revenu à la même température pour l'alliage 2 (14,3 % de Mn).

La différence essentielle entre ces deux alliages réside dans la teneur en manganèse qui passe de 14,3 % pour l'alliage 2 à 16,6 % pour l'alliage 5. Cet écart modifie le rapport des fractions volumiques de martensite et de ferrite. Ainsi, après trempe, l'alliage 2 contient 20 % de martensite et l'alliage 5, 75 % de martensite.

Si on admet que la fraction volumique minimale d'austénite décelable par diffraction des rayons X est de 2 % du volume total de l'échantillon, cette transformation sera décelée dans l'alliage 2 pour une inversion de 10 % de la martensite initiale et dans l'alliage 5 pour une inversion de 2,7 %. Par conséquent, lorsque nous détectons l'austénite par diffraction des rayons X, la réversion de la martensite est beaucoup plus avancée dans l'alliage 2 que dans l'alliage 5. Il est vraisemblable que la transformation commence sensiblement après le même temps de revenu dans les deux nuances. En effet, les courbes représentant la microdureté en fonction du temps de revenu des plages martensitiques des deux alliages montrent une décroissance pour les deux alliages entre 1 h et 2 h de revenu, temps qui correspond à l'apparition de l'austénite sur les diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage 5.

Cette austénite contient, après la trempe qui suit le traitement de revenu, de nombreuses fautes d'empilement⁽²⁶⁾ (figure IV.3).



Figure IV.3 : *Fautes d'empilement dans l'austénite provenant de la martensite de l'alliage 5 revenu 16 h. à 450°C.*

IV.4.2.2. - Les alliages martensitiques sans chrome Fe-Mn-Ti-Si

La transformation $\alpha' \rightarrow \gamma$ par germination et croissance, au cours du revenu, est surtout localisée aux joints des lattes. L'austénite, également décelable par diffraction des rayons X, est mise en évidence dans l'alliage 10 après un revenu de 512 heures à 415°C, de 64 heures à 450°C ou de seulement 4 heures à 520°C.

IV.4.2.3. - Comparaison des deux types d'alliages

La différence essentielle entre les deux familles d'alliages réside dans la cinétique de la transformation. Celle-ci est rapide dans les alliages au chrome où elle affecte très vite les grains de martensite dans leur ensemble. Elle est plus lente dans les alliages entièrement martensitiques où elle se développe tout d'abord sur les joints de lattes avant d'apparaître sous forme d'îlots dans les lattes (*figure IV.4*).

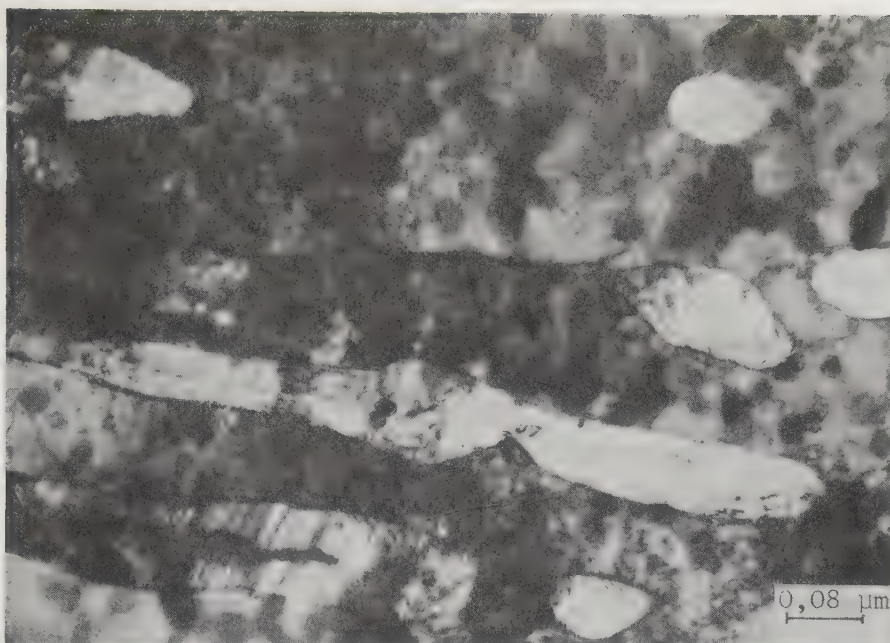


Figure IV.4 : Austénite partiellement transformée en martensite ϵ entre les lattes de martensite α' de l'alliage 10 revenu 256 h. à 520°C (fond noir).

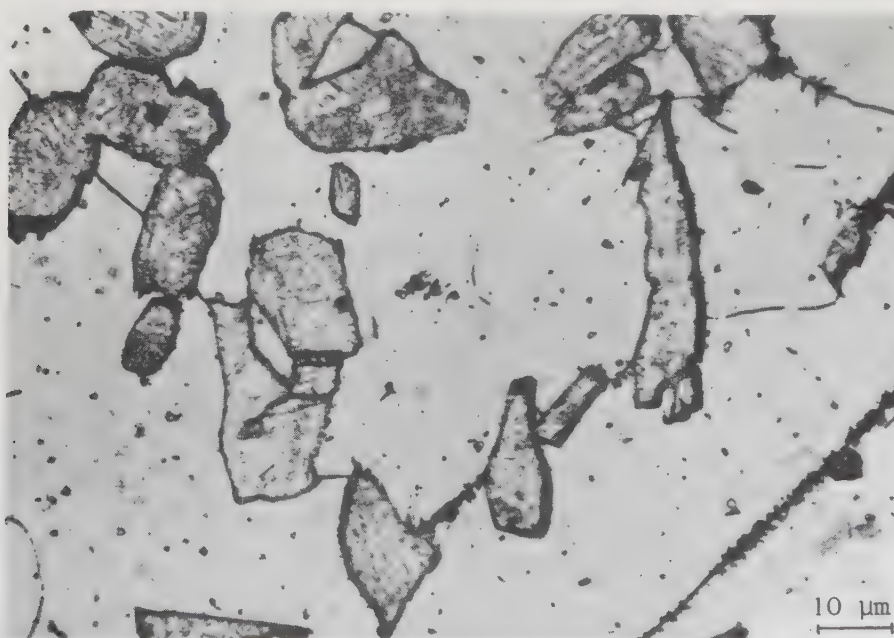


Figure IV.5 : Début de précipitation sur les joints de grains ferritiques et au sein de la ferrite dans l'alliage 2 revenu 128 h. à 450°C.

Dans les alliages biphasés au chrome, la formation d'austénite intervient toujours avant que le maximum de dureté ne soit atteint et la martensite, qui exprime un début de durcissement, voit celui-ci diminuer instantanément dès le début de la transformation en austénite de la martensite. La précipitation métastable durcissante s'arrête alors.

Dans les alliages martensitiques sans chrome, la transformation en austénite de la martensite, d'abord très lente, ne devient importante que lorsque le maximum de dureté est dépassé, ainsi, elle n'affecte pas la précipitation métastable responsable du durcissement. Tout au plus, elle accélère la chute de la dureté au cours du survieillissement.

IV.4.3. - TRANSFORMATION $\alpha \rightarrow \gamma + \chi$ AU CHAUFFAGE

Cette transformation spécifique des alliages biphasés contenant de la ferrite dans l'état trempé intervient lorsqu'on poursuit le revenu au-delà du maximum de dureté. Elle commence après 128 heures de revenu à 450°C dans l'alliage 2. On observe en microscopie optique de fines aiguilles sur les joints de grains (*figure IV.5*). Une étude à la microsonde n'a pas montré d'enrichissement en titane de ces aiguilles. Il ne s'agit donc pas de la phase de Laves d'équilibre type Fe_2Ti , rencontrée dans les alliages ferritiques Fe-Cr-Si-Ti.

Le prolongement du revenu à cette température conduit à une morphologie très complexe de la ferrite de l'alliage. Comme le montre les *micrographies IV.6 et IV.7* obtenues sur l'alliage 2 revenu 256 heures à 450°C, une précipitation importante envahit la ferrite. Celle-ci est constituée de deux types de précipités, l'un sous forme de "*feuilles aciculaires*", l'autre sous forme de polygones réguliers ayant tendance à coalescer aux joints de grains ferritiques.

L'étude au microscope électronique de lames minces de l'alliage ainsi traité a permis d'identifier ces précipités. Les clichés de diffraction électronique (*figure IV.9*) permettent d'affecter aux polygones réguliers (*figure IV.8*) la structure cubique centrée ($a = 8,9 \text{ \AA}$) de la phase χ .

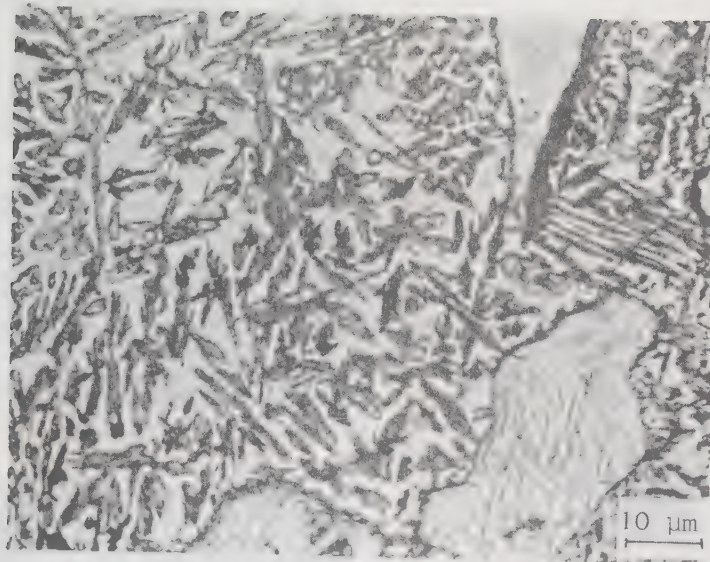


Figure IV.6 : Microscopie optique.

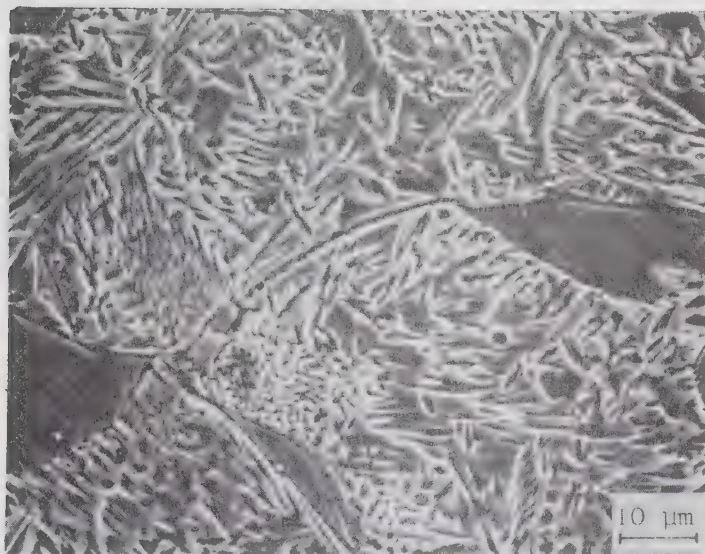


Figure IV.7 : Microscopie à balayage.

Alliage 2 revenu 256 heures à 450°C.

- feuilles aciculaires d'austénite dans la ferrite,
- précipités polygonaux de phase χ dans la ferrite et sur les joints de grains ferritiques.



Figure IV.8

Précipités de phase χ sur un joint ferritique de l'alliage 2 revenu 256 h. à 450°C.

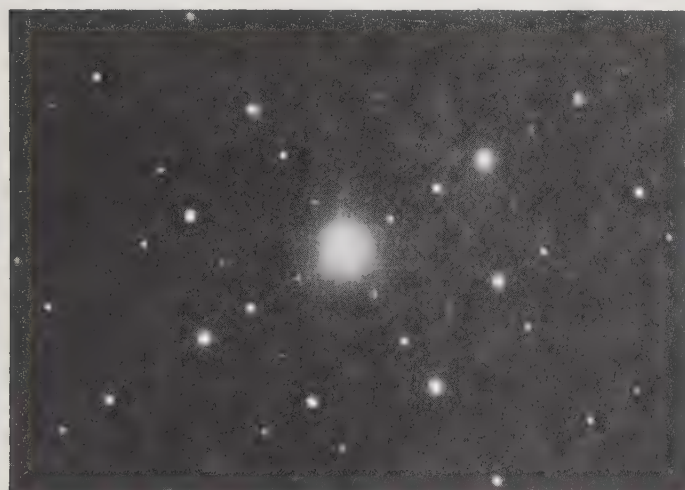


Figure IV.9 a

Diagramme de microdiffraction des précipités de phase χ de la figure IV.8 - Zone de Laue $[001]_{\chi}$

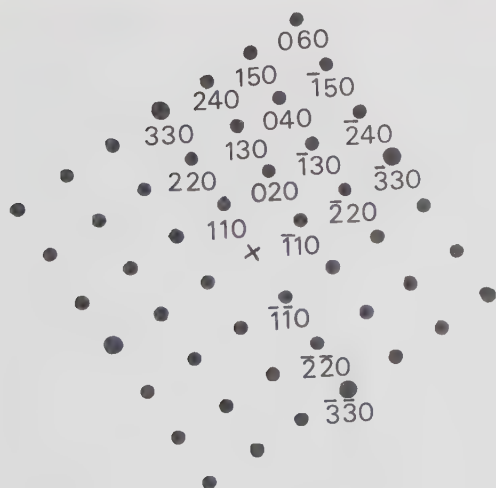


Figure IV.9 b

*Interprétation du diagramme IV.9 a
Zone de Laue $[001]_{\chi}$*

Les figures IV.10.a, b et c sont les coupes successives du réseau réciproque de cette phase, obtenues en effectuant une rotation du cristal autour de la direction $[10\bar{1}]^*$. Les angles repérés sur la platine entre les différentes coupes correspondent bien aux angles calculés.

θ	θ calculé	θ repéré
$[(111) \text{ , } (353)]$	$14^\circ 25'$	14°
$[(111) \text{ , } (131)]$	$29^\circ 30'$	29°
$[(353) \text{ , } (131)]$	$15^\circ 04'$	15°

A partir de ces clichés, nous trouvons entre la ferrite α et la phase χ , les relations d'orientation suivantes :

$$\begin{array}{l} [111]_{\chi} // [111]_{\alpha} \\ (110)_{\chi} // (110)_{\alpha} \end{array}$$

Les précipités en forme de feuilles aciculaires observés dans la ferrite survieillie sont constitués d'austénite partiellement transformée en martensite hexagonale ϵ .

La figure IV.11, concernant l'alliage 2 revenu 256 heures à 450°C , montre l'aspect de ces précipités au microscope électronique ; en fait, nous n'en observons que des vestiges. Au cours de l'amincissement électrolytique, ces zones se dissolvent très rapidement et les trous formés rappellent les feuilles aciculaires des micrographies optiques (figure IV.6). La dissolution de ces zones n'est cependant pas complète. A partir du cliché de diffraction correspondant à la plage de la figure IV.11, nous avons réalisé quatre micrographies :

- un fond noir sur une réflexion de ferrite (figure IV.12),
- un fond noir sur une réflexion des précipités Fe_3Si (figure IV.13),
- deux fonds noirs sur deux réflexions satellites d'austénite (figures IV.14 et IV.15).

$$/[10\bar{1}]_{\chi}^* // [10\bar{1}]_{\alpha}^*$$

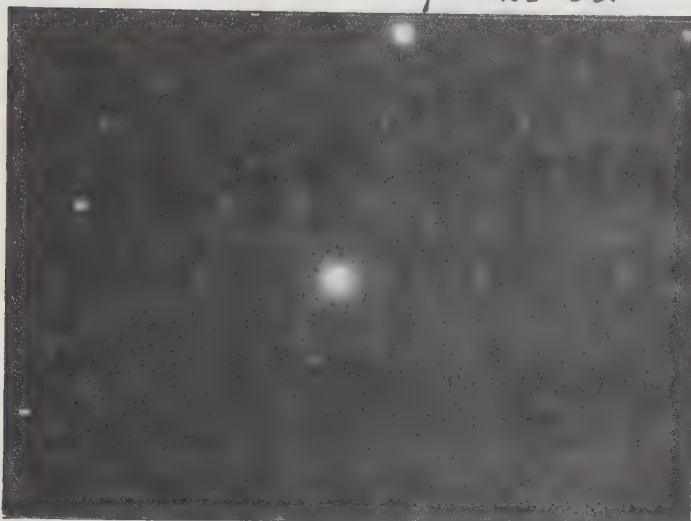


Figure IV.10

Clichés de microdiffraction obtenus sur un cristal de phase χ par rotation autour de l'axe $[10\bar{1}]^$ (alliage 2 revenu 256 h. à 450°C).*

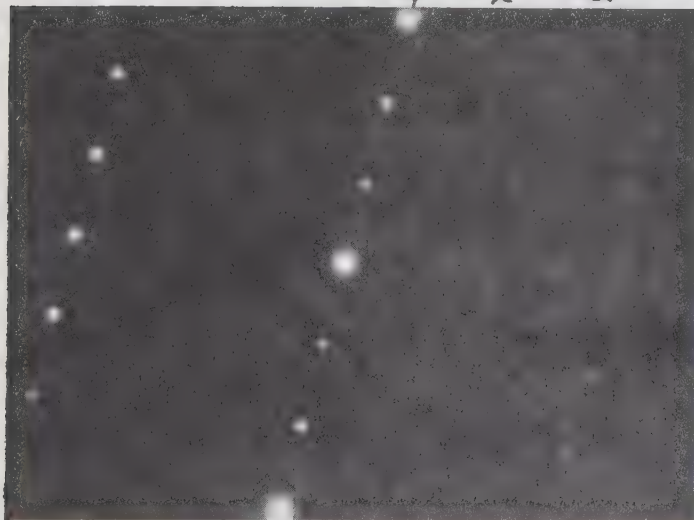
- a) *angle de tilt 6° - zone de Laue $[111]_{\chi}$ - zone de Laue $[111]_{\alpha}$*

$$/[10\bar{1}]_{\chi}^* [10\bar{1}]_{\alpha}^*$$



- b) *angle de tilt 20° - zone de Laue $[353]_{\chi}$ - zone de Laue $[353]_{\alpha}$*

$$/[10\bar{1}]_{\chi}^* [10\bar{1}]_{\alpha}^*$$



- c) *angle de tilt 35° - zone de Laue $[131]_{\chi}$ - zone de Laue $[131]_{\alpha}$*



Figure IV.11 : *Micrographie électronique par transmission de l'alliage 2 revenu 256 h. à 450°C - Zone de ferrite envahie d'austénite partiellement dissoute - fond clair.*



Figure IV.12 : *Fond noir de Bragg sur une réflexion de ferrite.*

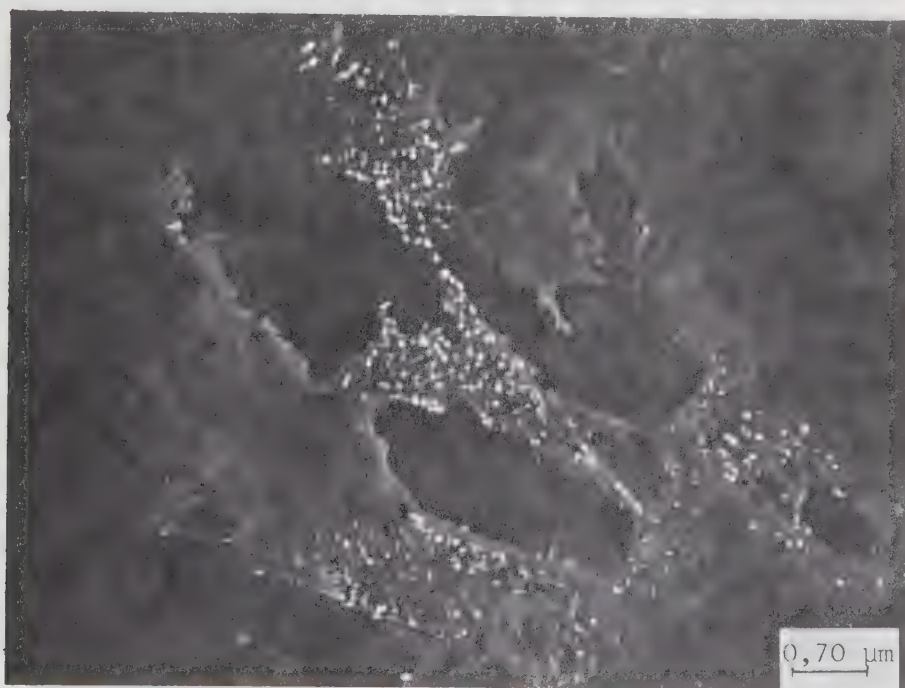


Figure IV.13 : *Fond noir de Bragg sur une réflexion des précipités isomorphes de Fe_3Si .*

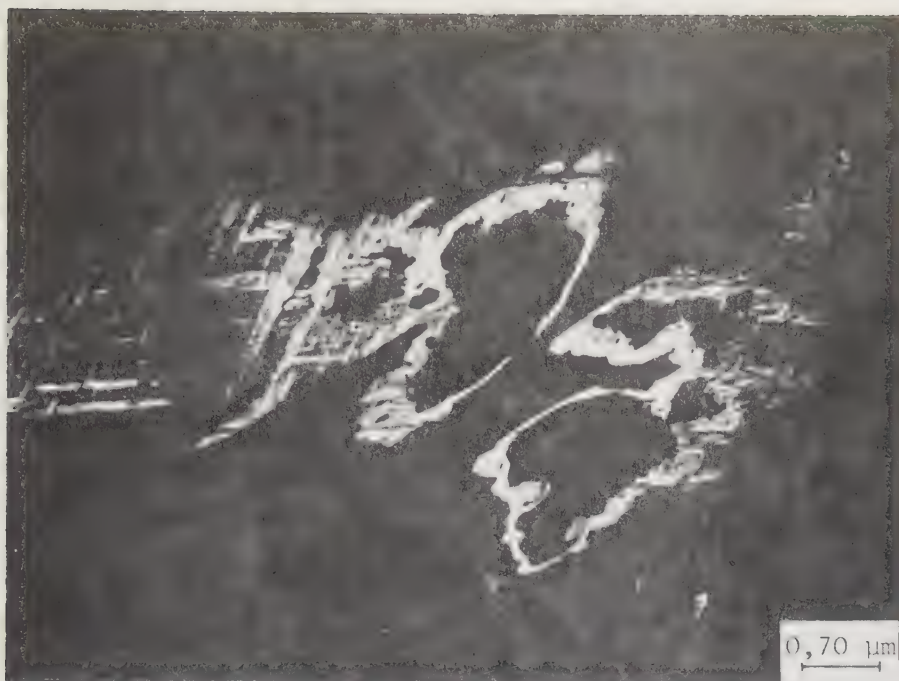


Figure IV.14



Figure IV.15

Fonds noirs de Bragg sur deux réflexions satellites d'austénite $(002)_{\gamma}$ - (même zone que figure II.11).

Ces micrographies mettent clairement en évidence la distribution des phases. L'austénite, partiellement transformée en martensite ϵ , est localisée au bord des trous de l'échantillon.

Nous interprétons la formation de ces phases d'équilibre (γ et χ) au sein de la ferrite de la façon suivante :

A la température de 1150°C, on se trouve dans le domaine $\alpha + \gamma$ du diagramme d'équilibre. La trempe fige cet état, l'austénite se transformant en martensite en lattes. La *figure IV.16* montre l'alliage dans l'état trempé depuis 1150°C vu au microscope électronique.

A la température de revenu, la diffusion étant très faible, la composition des phases en présence n'évolue que très lentement vers l'équilibre.

Par contre, la ferrite est fortement appauvrie en éléments alphagènes par suite de la précipitation métastable. Si nous la considérons comme phase unique, sa composition au cours de la précipitation métastable évolue de façon telle, que son point figuratif du diagramme d'équilibre se déplace du domaine monophasé stable α au domaine triphasé stable $\alpha + \gamma + \chi$ (*figure IV.17*).

IV.4.4. - TRANSFORMATION DE L'AUSTENITE DE REVENU EN MARTENSITE ϵ

L'austénite formée soit par transformation de la ferrite au cours du traitement de vieillissement, soit par réversion de la martensite en lattes cubique centrée, a été observée, à la température ambiante, après trempe depuis la température de revenu, aussi bien par diffraction des rayons X que par diffraction électronique. Cependant, la plupart de nos observations montrent qu'une partie de cette austénite s'est transformée en martensite ϵ .

Cette transformation partielle résulte uniquement de l'écrouissage entraîné par le polissage mécanique lié à la préparation des échantillons. En effet, nous présentons (*figure IV.18*) deux diffractogrammes de l'alliage 10

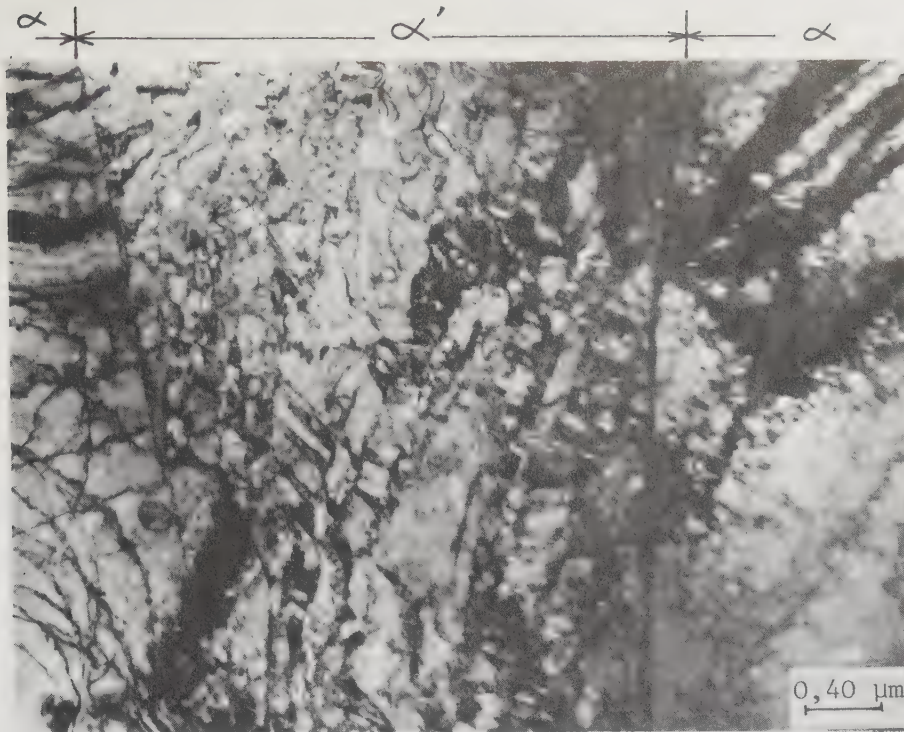


Figure IV.16 : Micrographie électronique de l'alliage 2 maintenu 2 h. à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C. Grain de martensite α' au milieu de la ferrite.

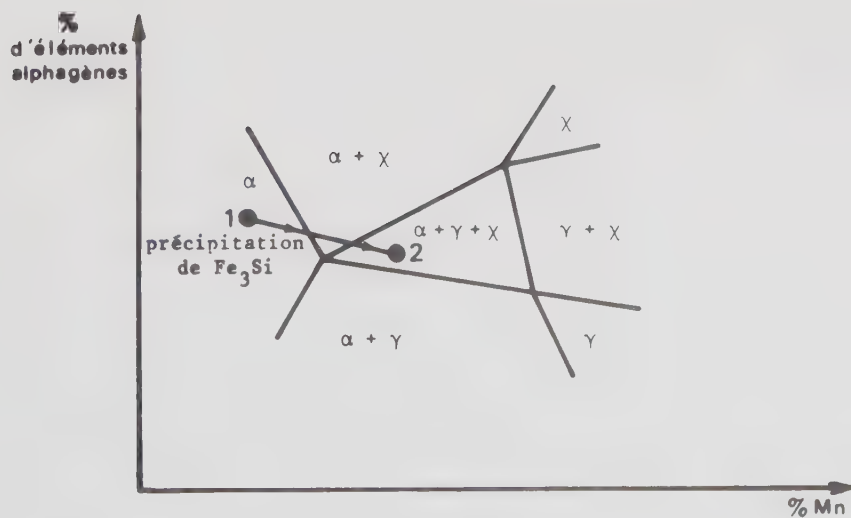


Figure IV.17 : Diagramme schématique d'équilibre de la ferrite des alliages biphasés à la température de revenu. La précipitation de Fe_3Si fait passer de la ferrite au domaine triphasé $\alpha + \gamma + \chi$.

trempé à l'eau après 210 heures de revenu à 480°C : le premier (IV.18.a) qui a été obtenu à partir d'un échantillon non repoli ne présente pas les réflexions de la martensite ϵ , tandis que l'autre (IV.18.b), obtenu à partir du même échantillon repoli légèrement (papier 600), présente ces réflexions.

La martensite hexagonale ϵ formée est parfaitement observable sur un échantillon ferrito-martensitique, soit au microscope optique (*figure IV.19*), soit au microscope à balayage (*figure IV.20*).

Nous avons déjà présenté (*figure IV.11*) l'aspect au microscope électronique de l'austénite provenant de la ferrite et qui s'est partiellement transformée en martensite hexagonale ϵ . Les *figures IV.21. a et b* montrent un aspect analogue de l'austénite, provenant de la réversion de la martensite α' , et partiellement transformée en martensite ϵ . Dans cet alliage (alliage 2) revenu 256 heures à 450°C, la ferrite ne s'est pas encore transformée. La *figure IV.22* présente le cliché de diffraction électronique associé à la micrographie précédente.

Enfin, à partir d'un cliché de diffraction des électrons (*figure IV.23*), sur lequel nous avons identifié simultanément l'austénite, les martensites α' et ϵ dans l'alliage 10 martensitique, nous retrouvons les relations d'orientation classiques de KURDJUMOV - SACHS mentionnées par THOMAS⁽²⁷⁾ et LECROISEY⁽²⁸⁾ dans des alliages Fe-Ni-Cr- et Fe-Ni-Cr-C ; ces relations sont :

$$\begin{array}{l} [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma} // [11\bar{1}]_{\alpha'} // [\bar{1}2\bar{1}0]_{\epsilon} \\ (111)_{\gamma} // (101)_{\alpha'} // (0001)_{\epsilon} \end{array}$$

IV.5 - SEQUENCES DES TRANSFORMATIONS DE PHASES DANS LES ALLIAGES

Tous les résultats des observations que nous avons reportées, concernant les transformations de phases dans ces alliages, se caractérisent par le fait qu'elles ont été faites dans des conditions isothermes au cours du revenu. Nous avons pensé qu'il était intéressant de compléter notre étude par des expériences dilatométriques. Cette technique très sensible permet de suivre

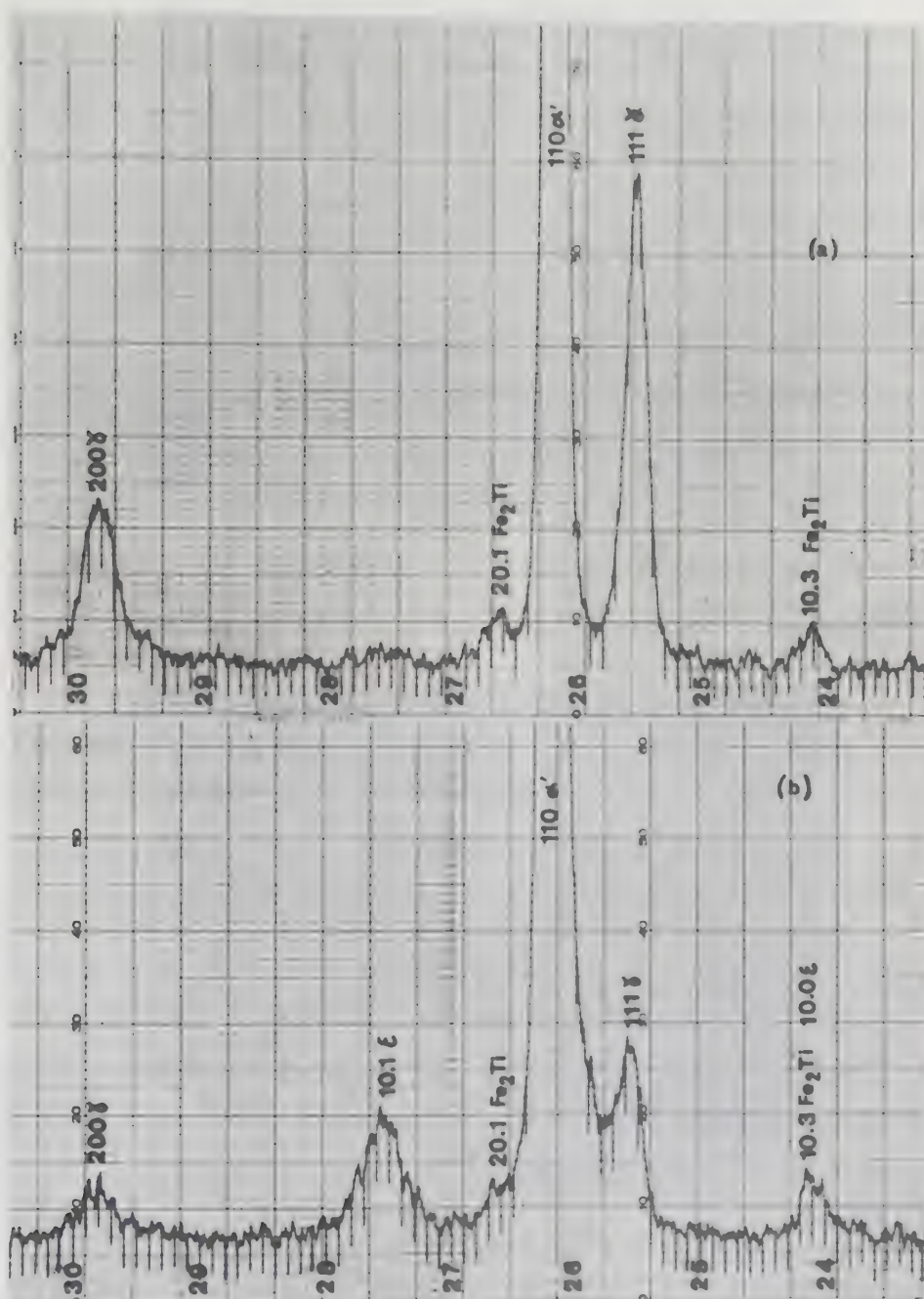


Figure IV.18

- a) Alliage 10 maintenu 2 h. à 1150°C puis trempé à l'eau, revenu 210 h. à 480°C et trempé à l'eau. Diagramme de diffraction des rayons X.
- b) Alliage 10 ayant subi le même traitement et repoli après la dernière trempé à l'eau. Apparition de la réflexion (10.1) de martensite ϵ et diminution d'intensité des réflexions (111) et (200) de l'austénite.

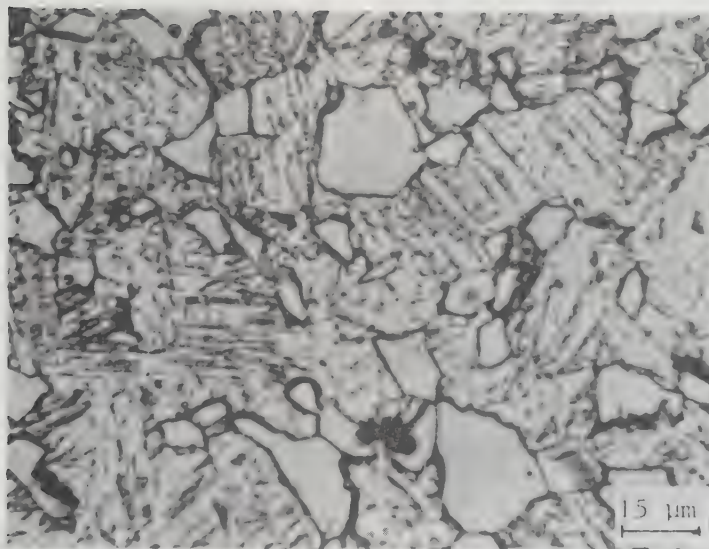


Figure IV.19 : *Microscopie optique*

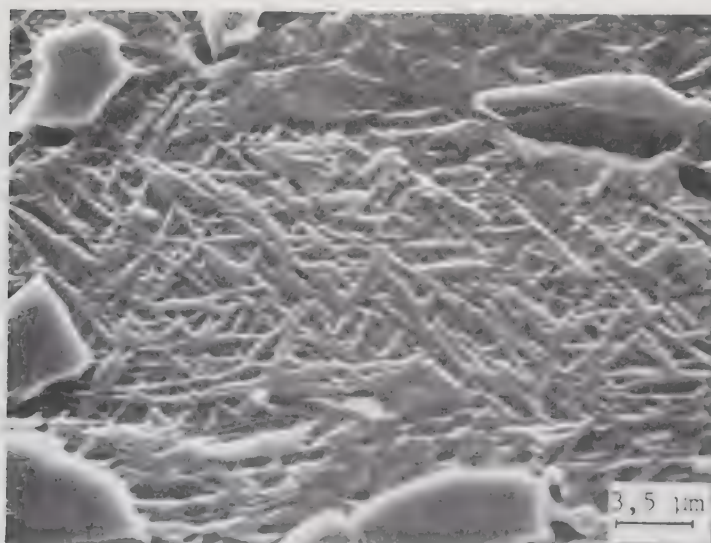


Figure IV.20 : *Microscopie à balayage*

Martensite ϵ dans l'austénite de réversion de la martensite initiale de l'alliage 5 revenu 16 h. à 180 °C.



Figure IV.21 : Alliage 2 revenu 256 heures à 450°C.

- a) Martensite ϵ dans l'austénite de réversion de la martensite α' initiale - fond clair.
 b) Martensite ϵ en fond noir de Bragg.

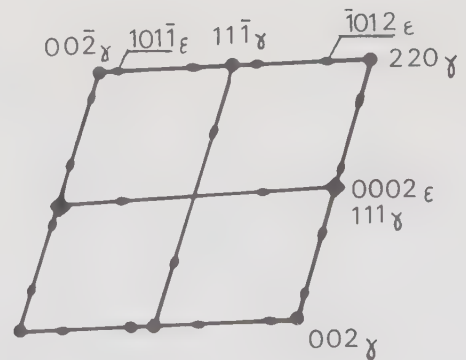


Figure IV.22

- a) Cliché de microdiffraction de la zone correspondant à la figure IV.21.
 b) Interprétation du cliché de la figure IV.21 - zones de Laue $[1\bar{1}0]_{\gamma} // [\bar{1}2\bar{1}0]_{\epsilon}$.

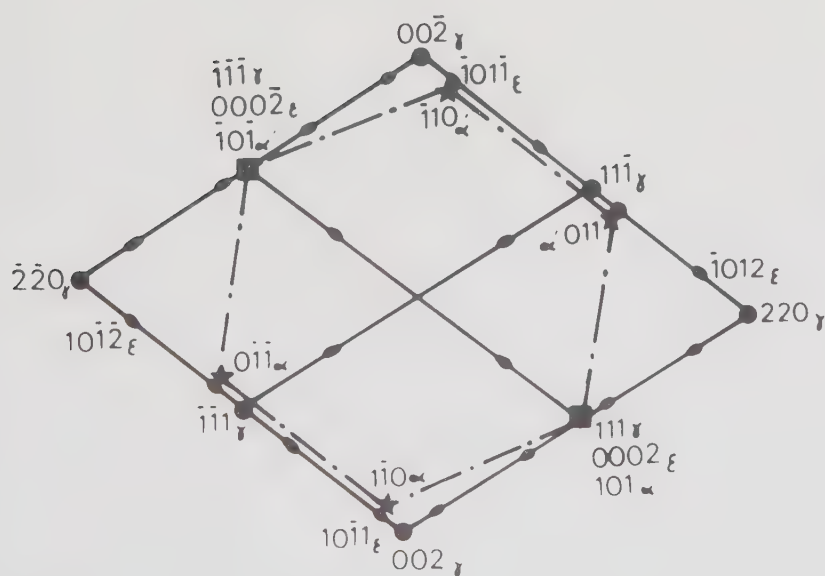


Figure IV.23 : Cliché de microdiffraction électronique obtenu sur l'alliage 10 revenu 1024 h. à 520°C. L'interprétation du cliché a permis de trouver les relations d'orientation entre l'austénite ϵ et les martensites ϵ et α' (c.f. page 9)

l'évolution de l'alliage en températures croissante et décroissante.

IV.5.1. - LES ALLIAGES FERRITO-MARTENSITIQUES AU CHROME

Les analyses de dilatométrie différentielle qui vont être décrites ont été faites sur l'alliage 5 qui, dans l'état trempé depuis 1150°C, est constitué de 75 % de martensite α' et de 25 % de ferrite. Les résultats obtenus par les autres méthodes d'investigation faciliteront l'interprétation de ces analyses.

La *figure IV.24* représente la courbe de dilatométrie différentielle de l'alliage dans l'état initial, trempé à l'eau depuis 1150°C. Au cours du chauffage, la courbe dilatométrique présente une décroissance jusqu'à 650°C qui correspond d'une part à la transformation progressive de la martensite en austénite et d'autre part, à la précipitation de la phase métastable Fe_3Si dans la ferrite. Entre 650°C et 770°C, nous observons une dilatation que nous attribuons à la formation de la phase χ au sein de la ferrite. Enfin, la contraction plus importante qui intervient entre 770°C et 820°C correspond à la transformation de la ferrite α en austénite. A l'appui de notre interprétation, rappelons que la microscopie électronique, et, à un degré moindre, les mesures de microdureté dans les plages martensitiques, montrent que la transformation de la martensite en austénite est complètement terminée bien avant 700°C. Il faut remarquer que la dilatation de l'austénite est masquée par la précipitation de Fe_3Si qui, comme nous le verrons dans les alliages martensitiques, s'accompagne d'une contraction importante.

De 820°C à 1000°C, on observe une dilatation du mélange des phases en présence : austénite, phase χ et précipités métastables qui se redissolvent lentement.

La courbe de refroidissement correspond à une contraction continue de l'éprouvette sans transformation martensitique entre 1000°C et l'ambiante. On conserve donc la phase χ et l'austénite dans un état métastable, comme nous l'avions d'ailleurs observé par microscopie et analyse radiocristallographique sur les échantillons trempés après revenu.

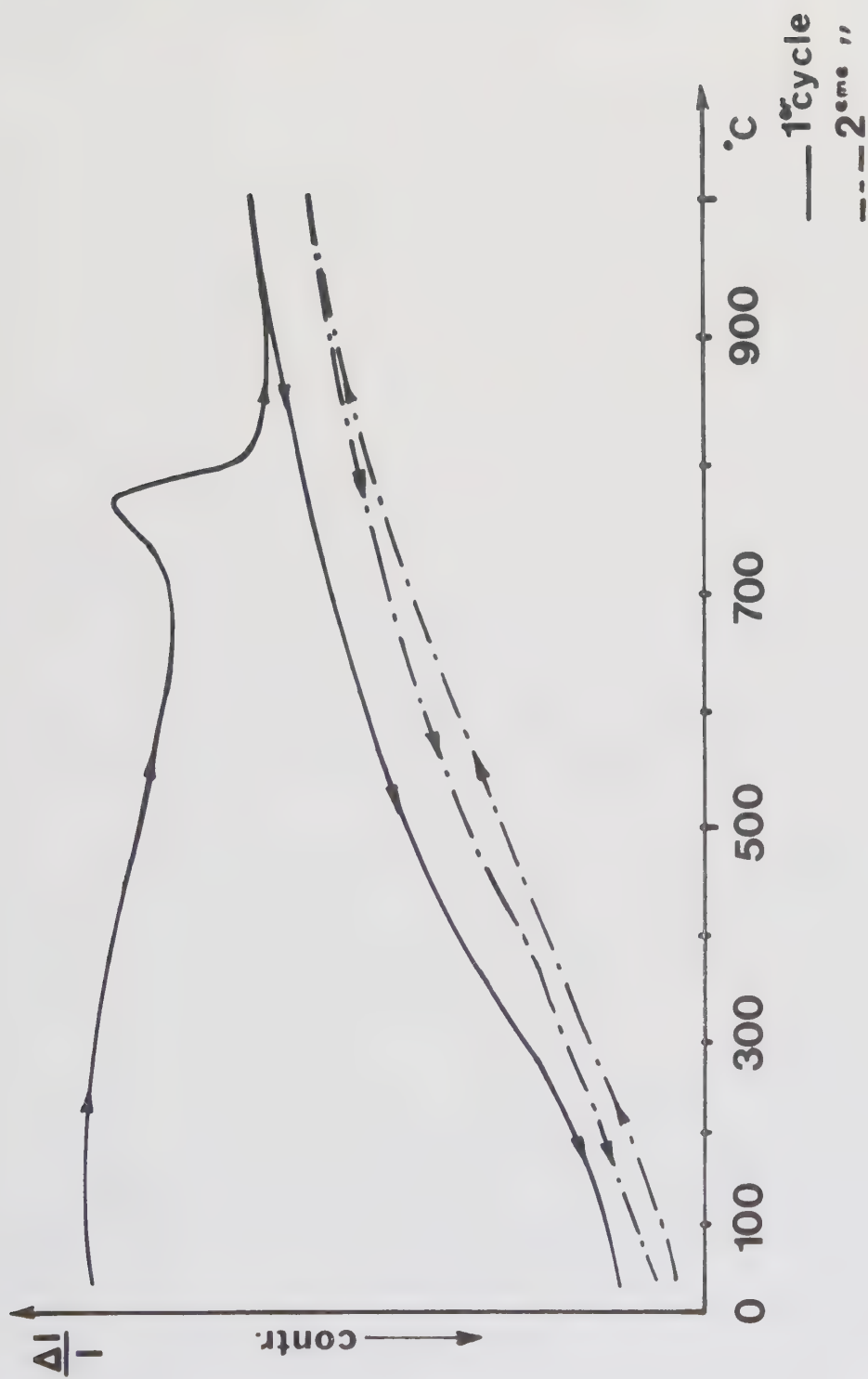


Figure IV.24 : Dilatométries différentielles de l'alliage 5 maintenu 2 heures à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C deux cycles consécutifs.

Un deuxième cycle dilatométrique a été effectué sur la même éprouvette dans l'état final du premier cycle. La courbe dilatométrique ne comporte aucune anomalie : dilatation au chauffage et contraction au refroidissement sont monotones.

L'austénite formée par décomposition soit de la martensite α' , soit de la ferrite α est métastable à la température ambiante et elle se transforme, au moins partiellement, en martensite hexagonale ϵ par trempe dans l'azote liquide. Cette transformation, que nous avons déjà mise en évidence par l'analyse radiocristallographique, est illustrée par la courbe dilatométrique de la *figure IV.25* qui a été réalisée sur l'éprouvette issue des deux premiers cycles dilatométriques et préalablement trempée dans l'azote liquide. L'importante dilatation que l'on observe au cours du chauffage depuis la température ambiante jusqu'à 220°C correspond à l'inversion en austénite de la martensite ϵ . Nous avons pu, à partir des valeurs des paramètres déduites des analyses radiocristallographiques, évaluer à 11,61 Å³ et 11,24 Å³ les volumes rapportés à un atome fictif moyen de l'austénite et de la martensite ϵ .

La transformation martensite $\epsilon \rightarrow$ austénite au chauffage correspond effectivement à une dilatation. Hormis cette transformation, la courbe est analogue à celle du deuxième cycle dilatométrique.

Si nous effectuons la trempe à l'azote liquide immédiatement après la trempe à l'eau depuis 1150°C, la courbe dilatométrique ne diffère pas de celle du premier cycle. Ceci confirme la transformation totale en lattes martensitiques α' cubiques centrées de l'austénite de haute température.

Ainsi, les différences de composition de l'austénite, obtenues soit par traitement de mise en solution complète à 1150°C, soit par chauffage depuis l'état trempé jusqu'à une température inférieure à 1000°C, conduisent au cours du refroidissement l'un à de la martensite α' , et l'autre à une austénite métastable qui se transforme en martensite hexagonale ϵ par trempe dans l'azote liquide.

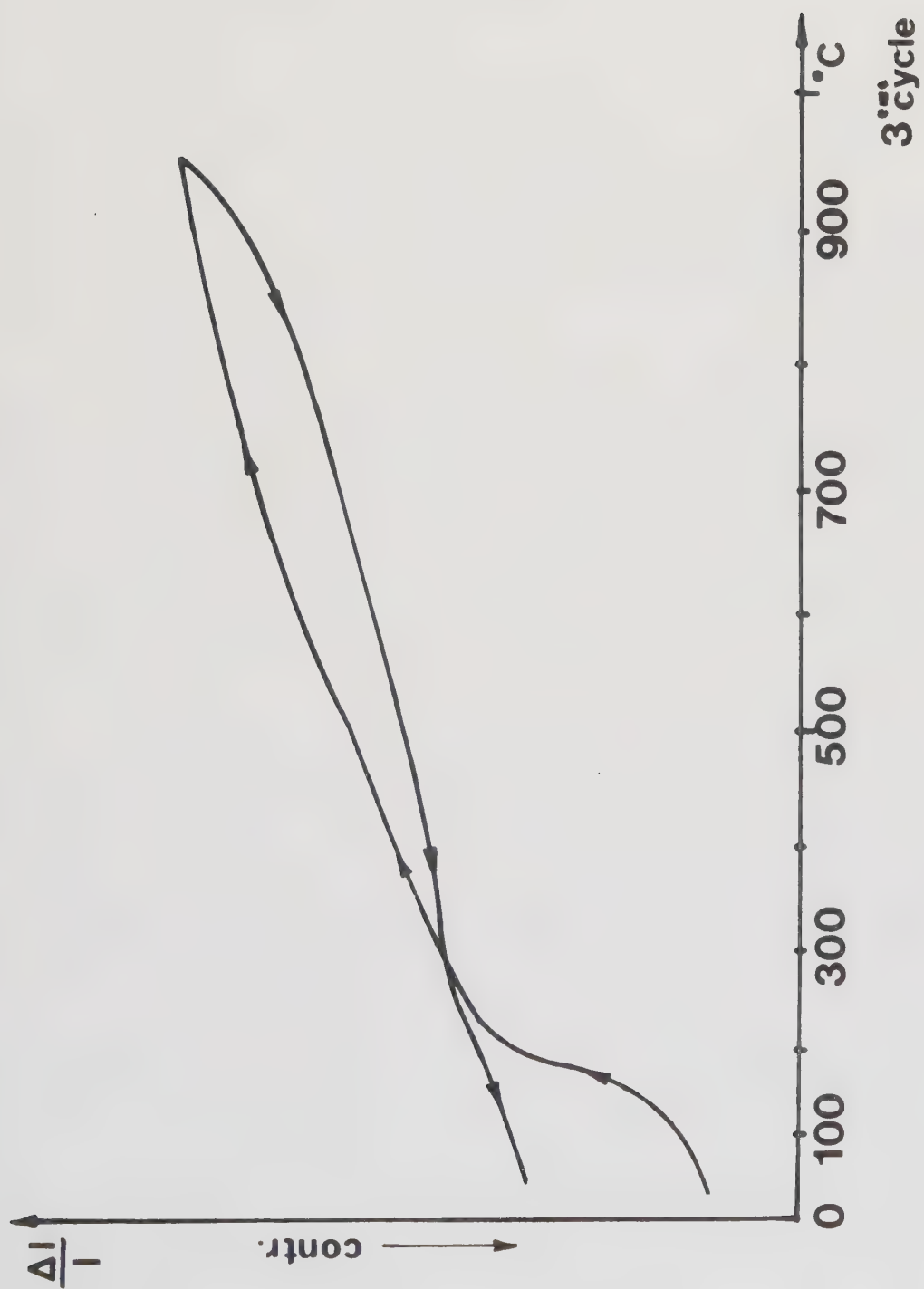


Figure IV.25 : Troisième cycle de dilatométrie différentielle de l'alliage 5 ayant subi les deux premiers cycles de la figure IV.24 et trempé à l'azote liquide.

IV.5.2. - LES ALLIAGES MARTENSITIQUES SANS CHROME

Toutes les analyses dilatométriques concernent l'alliage 10.

La *figure IV.26* représente la courbe de dilatométrie différentielle de l'alliage, à partir de l'état initial trempé à l'eau depuis 1150°C. La montée en température présente au voisinage de 520°C un changement de pente correspondant à une contraction par rapport à la dilatation de la martensite. Cette contraction se prolonge jusqu'à 650°C. Deux faits expérimentaux permettent de relier exclusivement cette contraction à la précipitation de la phase métastable type Fe_3Si :

- d'une part, nous avons observé par dilatométrie isotherme à 520°C une contraction dont l'achèvement, après 35 minutes, correspond au maximum de dureté de l'alliage, c'est-à-dire à la précipitation métastable complète.

- d'autre part, des échantillons massifs maintenus pendant 30 minutes, c'est-à-dire pendant un temps équivalent à celui qu'il faut pour amener l'éprouvette dilatométrique à cette température, ne contiennent pas d'austénite dans l'état trempé.

La courbe dilatométrique montre, entre 650°C et 710°C, une dilatation de l'éprouvette due à la précipitation de la phase d'équilibre Fe_2Ti qui se développe aux dépens de la phase métastable Fe_3Si . A partir de 810°C, la transformation de la martensite en austénite masque la fin de la précipitation de la phase d'équilibre Fe_2Ti . Elle se manifeste par une contraction d'abord assez rapide, elle se termine très lentement au voisinage de 950°C.

Au cours du refroidissement depuis 950°C, nous observons une contraction linéaire de l'austénite jusqu'à la transformation martensitique. Le point M_s est décelé à 290°C et le point M_f vers 140°C.

La courbe dilatométrique obtenue en répétant l'expérience à partir de l'état résultant du premier cycle présente trois différences essentielles avec la première courbe :

- disparition de la première contraction entre 520°C et 650°C,

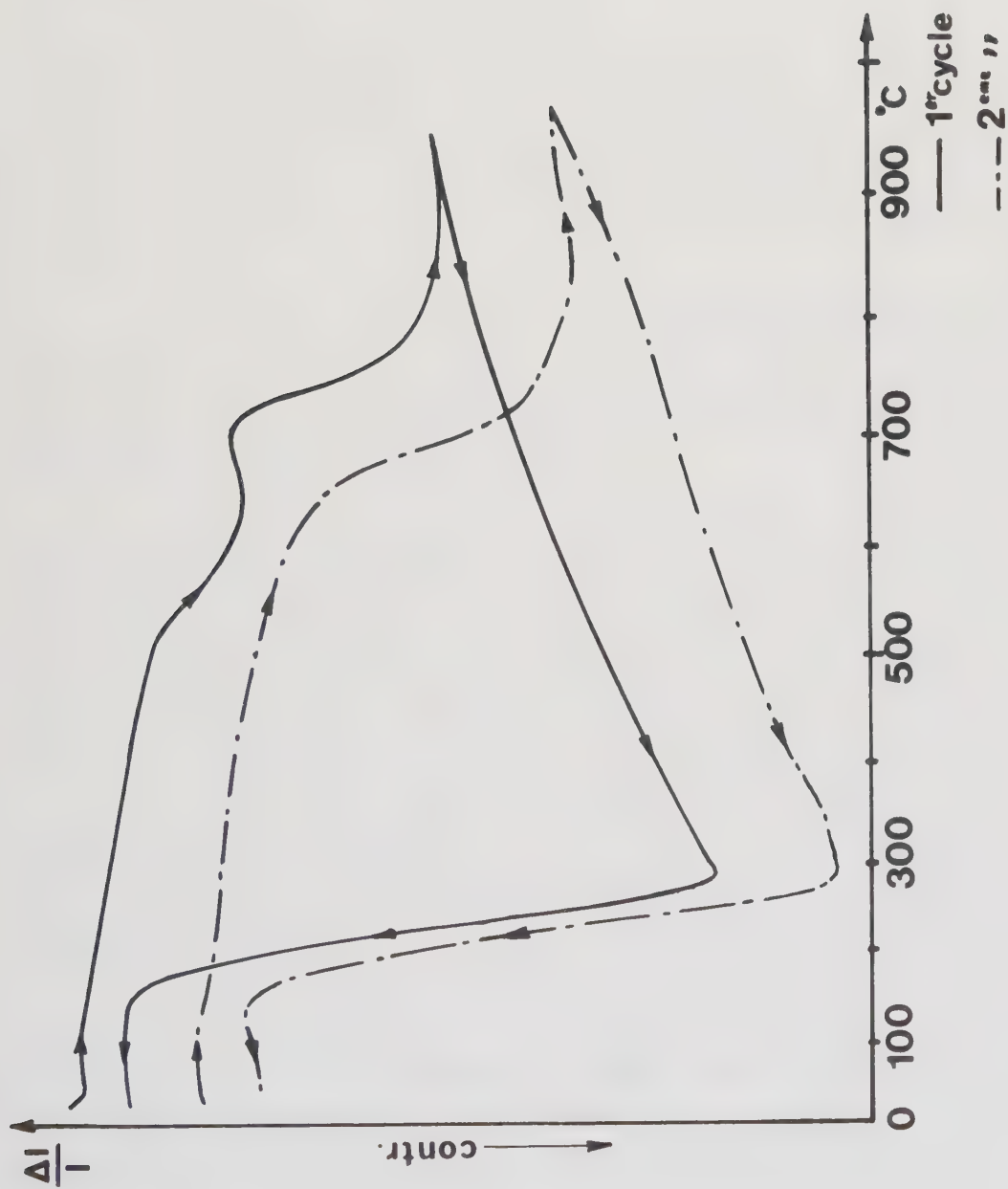


Figure IV.26 : Dilatométrie différentielle de l'alliage 10 maintenu 2 heures à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C deux cycles consécutifs.

- disparition de la dilatation entre 650°C et 710°C,
- déplacement de la contraction liée à la transformation de la martensite en austénite ; cette dernière commence à 610°C et se termine vers 950°C.

Ces différences s'expliquent par le fait qu'un chauffage limité à 950°C au cours du premier cycle n'a pas permis la redissolution des précipités et a, au contraire, favorisé la précipitation de Fe_2Ti ; 610°C est donc le point A_s de la matrice martensitique appauvrie en éléments durcissants.

Au cours du refroidissement, les points M_s et M_f de la transformation martensitique sont toujours à 290°C et 140°C. La reproductibilité de ces températures d'un cycle à l'autre laisse penser qu'il n'y a pas de précipitation pendant le second cycle.

Lorsque nous interrompons à 760°C (*figure IV.27*) le chauffage d'un échantillon dilatométrique initialement trempé à l'eau depuis 1150°C, c'est-à-dire après l'inversion de la martensite en austénite, au cours du refroidissement consécutif le point M_s est toujours à 290°C mais le point M_f est abaissé jusqu'à la température ambiante. Un second cycle dilatométrique, à partir de l'état final précédent, conduit à une courbe tout à fait analogue à celle du second cycle déjà décrit (point M_f à 140°C). Le déplacement du point M_f peut être attribué à la variation de la fraction précipitée du composé d'équilibre Fe_2Ti ⁽²⁹⁾ qui est elle-même liée à une variation de composition de la matrice.

Enfin, (*figure IV.28*), la courbe dilatométrique issue de l'état trempé depuis 1150°C pour laquelle le chauffage est maintenu pendant 1 h 30 à 600°C, afin de permettre l'achèvement de la précipitation (contraction), ne présente aucun accident au cours du refroidissement mais sa pente diffère de celle de la martensite initiale. Ce comportement s'explique par la germination et la croissance d'austénite au cours du maintien à 600°C. L'échantillon obtenu, trempé à l'azote liquide, présente au cours du cycle dilatométrique suivant une courbe de montée en température jusqu'à 600°C analogue à la courbe

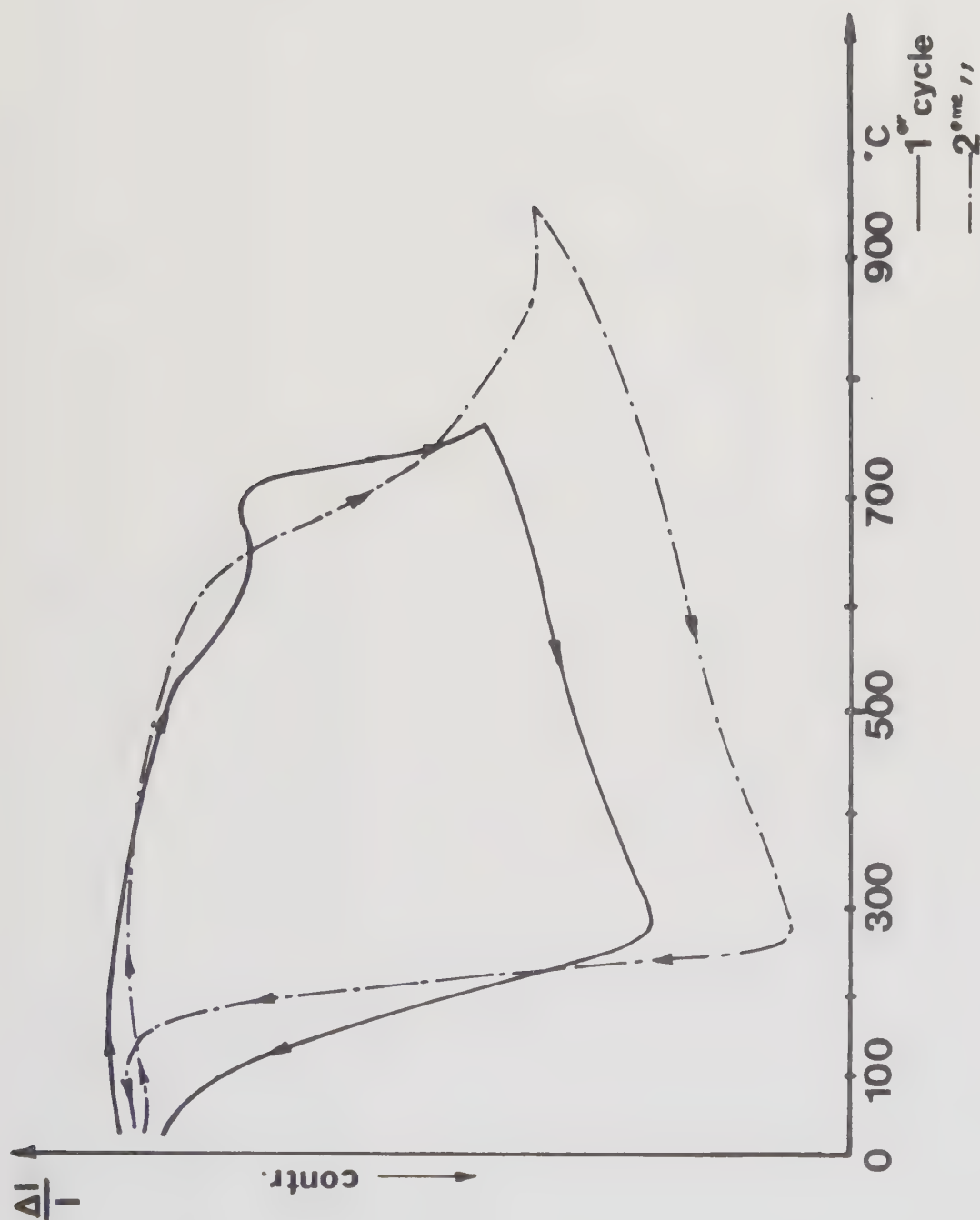


Figure IV.27 : Dilatométries différentielles de l'alliage 10 trempé à l'eau à 20°C après un maintien de 2 heures à 1150°C : 1^{er} cycle arrêté à 760°C , 2^{ème} cycle consécutif au premier.

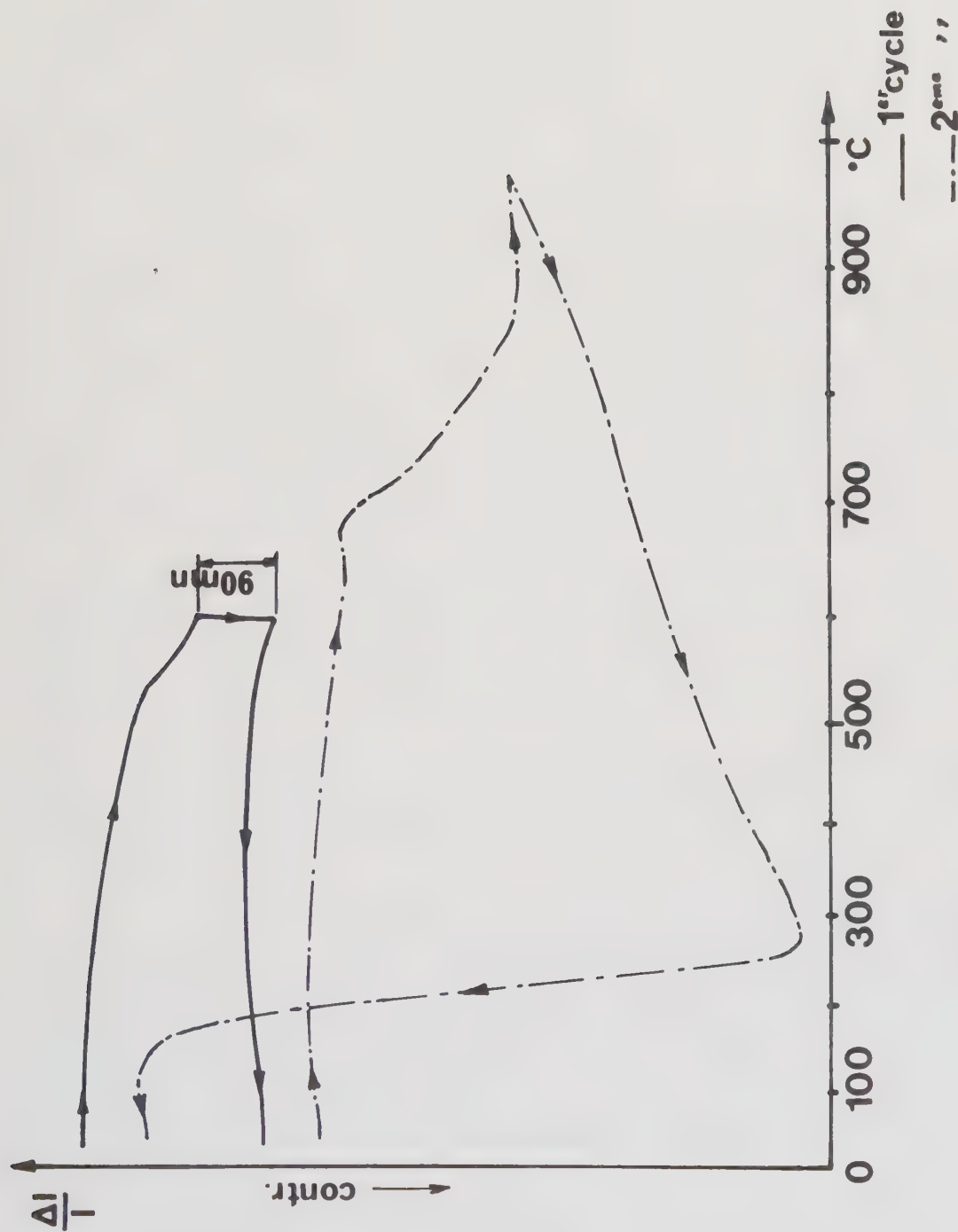


Figure IV.28 : Dilatométries différentielles de l'alliage 10 maintenu 2 heures à 1150°C et trempé à l'eau à 20°C : . 1er cycle interrompu à 600°C et maintenu 1 h. 30 à cette température,

. le 2ème cycle a été effectué sur l'éprouvette trempée à l'azote liquide à la fin du premier cycle.

de refroidissement du cycle précédent ; il n'y a donc pas eu de transformation martensitique de l'austénite au cours de la trempe dans l'azote liquide. Au-delà de 600°C, nous retrouvons les mêmes caractéristiques dilatométriques que celles observées au cours du premier cycle.

IV.6 - CONCLUSION

Les deux types d'alliages sont le siège, au cours du revenu aux températures comprises entre 400°C et 550°C, d'un durcissement important provoqué par la formation d'une phase métastable du type Fe_3Si . Le survieillissement se manifeste de façon différente dans les deux cas. Les *tableaux IV.1 et IV.2* illustrent les différentes transformations qui interviennent dans les deux familles d'alliages, soit au cours de revenus isothermes, soit par analyses dilatométriques différentielles anisothermes.

Dans les alliages ferrito-martensitiques, la martensite, dont la composition se situe à la température de revenu dans la partie du domaine $\gamma + \alpha$ proche du domaine γ du diagramme d'équilibre, se transforme rapidement en austénite avant que n'intervienne la précipitation métastable.

Dans la ferrite, au contraire, l'appauvrissement en éléments alpha-gènes provoqué par la précipitation métastable entraîne la formation d'austénite d'abord, et ensuite de phase χ .

Dans les alliages martensitiques, dont la teneur globale en éléments d'alliage est plus faible, la température de réversion de la martensite A_s se trouve très nettement supérieure à la température de revenu. Ainsi, au cours du survieillissement, la martensite dont la composition se situe dans la partie du domaine $\gamma + \alpha$ proche du domaine α du diagramme d'équilibre se transforme lentement en austénite par germination et croissance.

L'austénite formée au cours du revenu dans les deux types d'alliages est conservée par trempe jusqu'à la température ambiante. Elle se transforme partiellement en martensite ϵ par trempe à l'azote liquide, uniquement dans le

450°C

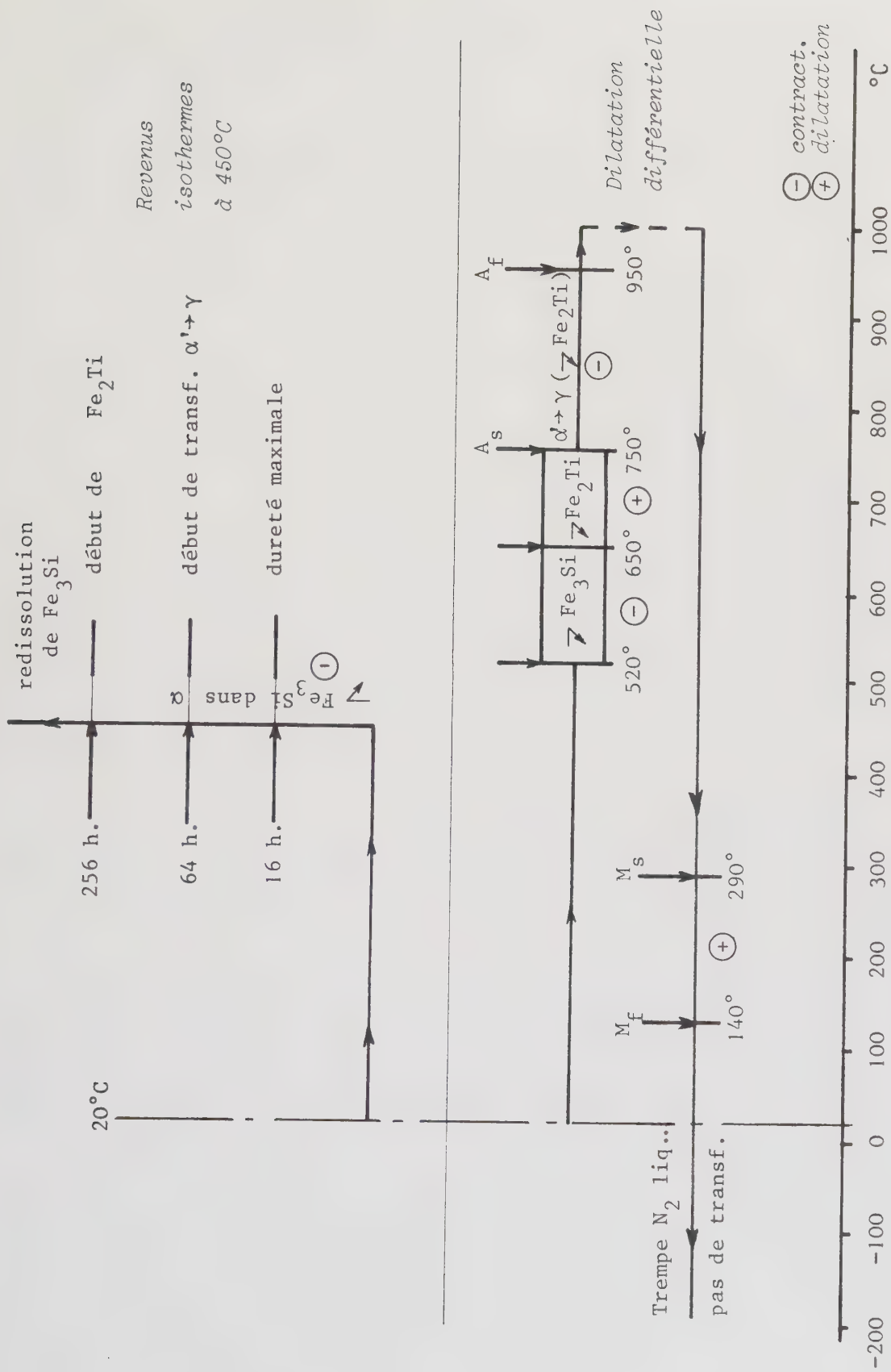


Tableau IV.2 : Alliages martensitiques Fe-Mn-Si-Ti.

cas des alliages ferrito-martensitiques et par écrouissage dans les deux types d'alliages.

Les expériences de dilatométrie différentielles ont permis de confirmer ces interprétations.

Conclusions Générales

-000-

Nous avons montré qu'une addition de manganèse permet d'obtenir des alliages ferrito-martensitiques après trempe, à partir des alliages ferritiques durcissant par précipitation Fe-Ti-Si et Fe-Cr-Ti-Si.

Au cours de revenus à la température de 450°C, ces alliages biphasés durcissent par précipitation d'un composé métastable isomorphe de Fe_3Si , cette précipitation n'affectant que la ferrite. La martensite, dont le point de réversion A_s est très proche de la température de revenu, se transforme rapidement en austénite et n'est donc le siège d'aucune précipitation. La dureté maximale atteinte par ces alliages est, de ce fait, directement proportionnelle à la quantité de ferrite présente à l'état métastable trempé.

Il est possible d'obtenir des alliages totalement martensitiques après trempe, à la condition d'éliminer le chrome. Ces alliages Fe-Mn-Si-Ti martensitiques durcissent par précipitation du même composé Fe_3Si dans les lattes de martensite. Ces alliages s'apparentent donc aux aciers "maraging".

Le survieillissement des alliages biphasés conduit à la formation d'austénite et de phase χ qui apparaît dans la ferrite. Cette phase intermétallique précipite sur les joints de grains ferritiques. La martensite, rapidement transformée en austénite, n'évolue plus au cours du revenu.

Le survieillissement des aciers type "maraging" au manganèse conduit à la formation, par germination et croissance, d'austénite qui apparaît d'abord aux joints des lattes, puis dans toutes les lattes. Le précipité métastable Fe_3Si se dissout peu à peu au profit de la phase d'équilibre Fe_2Ti .

L'austénite qui apparaît dans ces alliages au cours du revenu est conservée par trempe à la température ambiante ; par écrouissage, elle se transforme partiellement en martensite ϵ hexagonale.

L'étude radiocristallographique, effectuée tant sur la matrice que sur les précipités, a permis de montrer :

- que le manganèse entre en substitution dans le composé métastable isomorphe de Fe_3Si ,

- que le manganèse, le chrome et le silicium entrent en substitution dans le composé défini Fe_2Ti ; le manganèse se substitue au titane, le chrome et le silicium se substituent au fer.

En absence de silicium, la phase de Laves Fe_2Ti ne se forme pas ; elle est remplacée par une phase χ cubique centrée contenant 58 atomes et isomorphe de Mn_α . Nous avons pu établir que cette phase χ répond à la formule $\text{Fe}_{39}\text{Mn}_9\text{Mn}_3\text{Ti}_7$.

L'étude des propriétés mécaniques que nous avons effectuées à l'échelle du laboratoire montre que les alliages durcis présentent une fragilité excessive que nous n'avons pas pu réduire. Pour cette raison, il ne nous semble pas que ces alliages puissent avoir un grand avenir industriel.

Bibliographie

-o0o-

- (1) R. WASMUHT, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 5, (1931)
- (2) G.R. SPEICH, *Trans. A.I.M.E.*, 224, n° 4, 850, (1962)
- (3) J.P. HENON, C. WACHE, J. MANENC, *Mém. Sci. Rev. Métal.*, 63, 99, (1966)
- (4) H. MICHEL, M. GANTOIS, *C.R.A.S. Paris*, 268, Série C, 1204, (1969)
- (5) D.H. JACK, R.W.K. HONEYCOMBE, *Metal. Scien. Journal*, 4, 22, (1970)
- (6) M. HANSEN, *"Constitution of binary alloys"*, Mc Graw Hill Book Co., New-York, (1965)
- (7) H. MICHEL, *Thèse Nancy*, (1972)
- (8) J. MARANDEL, B. SCHMITT, M. GANTOIS, *Mém. Sci. Rev. Métal.*, 10, 731, (1973)
- (9) J. MANENC, *Mém. Sci. Rev. Métal.*, 11, 762, (1971)
- (10) J. MARANDEL, B. SCHMITT, *C.R.A.S. Paris*, 276, Série C, 1509, (1973)
- (11) G.A. POLLARD, A. BROWNRIGG, G.G. BROWN, *Mém. Sci. Rev. Métal.*, 7-8, 491, (1974)
- (12) D.H. JACK, R.W.K. HONEYCOMBE, *Acta Met.*, 20, 787, (1972)
- (13) E.I. GLADYSEVSKIJ, P.I. KRIPJAKEVIC, Ju.B. KUZ'MA, *Fiz. Metal. Metallurgy*, 2, 454, (1956)
- (14) B. ARONSON, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1414, (1960)

- (15) N. GALEANO, *Communication personnelle*
- (16) J.B. FRIAUF, *Phys. Rev.*, 29, 34, (1927)
- (17) F. LAVES, H. WITTE, *Metallwirt*, 14, 645, (1935)
- (18) J. MANENC, *Mém. Sci. Rev. Metal.*, 1, 99, (1966)
- (19) A.M. BARDOS et Coll., *Trans. A.I.M.E.*, 227, 991, (1963)
- (20) J. MARANDEL, B. SCHMITT, M. GANTOIS, *C.R.A.S. Paris*, 275, Série C, 1479, (1972)
- (21) T.E. SHARON, C.C. TSUEI, *Phys. Rev. Solid State*, 7, 2, 2301, (1970)
- (22) H. MICHEL, *Communication personnelle*
- (23) K.W. ANDREWS, *Nature*, 10, 1915, (1949)
- (24) J.S. KASPER, *Acta Met.*, 2, 456, (1954)
- (25) J. MARANDEL, H. MICHEL, M. GANTOIS, *Metal. Trans.*, à paraître
- (26) B.J. THOMAS, *Métaux - Corrosion - Industrie*, 532, 405, (1969)
- (27) B.J. THOMAS, *Métaux - Corrosion - Industrie*, 531, 363, (1969)
- (28) F. LECROISEY, *Thèse Nancy*, (1971)
- (29) THEVENIN, CIZERON, *Métaux - Corrosion - Industrie*, 521, 69, (1969)

NOM DE L'ETUDIANT : MARANDEL Joël

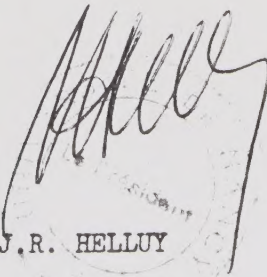
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT D'UNIVERSITE

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 17 Mars 1975

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I


J.R. HELLUY

